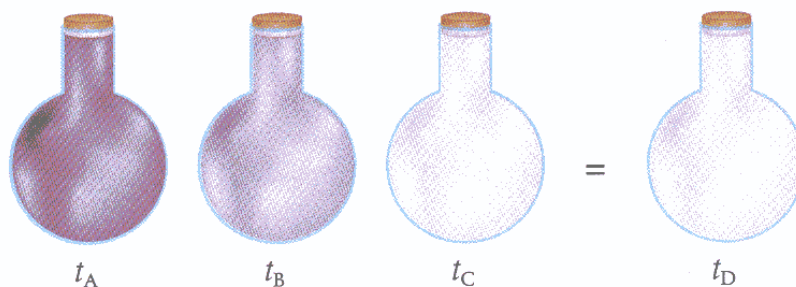


Componente de Química

1.4 Produção industrial do amoníaco

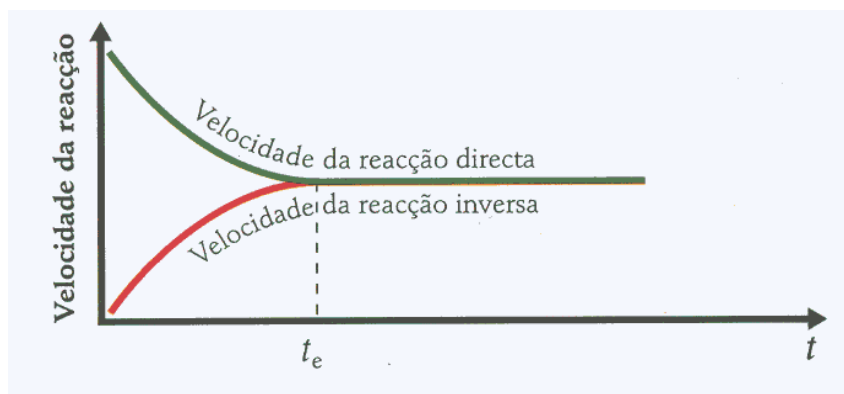
Reacções reversíveis e equilíbrio químico

- Em muitas reacções químicas os reagentes dão origem aos produtos de reacção mas, mesmo em sistema fechado, os produtos em contacto entre si não reagem entre si para regenerar os reagentes. Estas reacções dizem-se **irreversíveis**.
 - Reacção entre ácido clorídrico e magnésio metálico.
 - $HCl(aq) + Mg(s) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$
- Noutras reacções os produtos de reacção reagem entre si, regenerando desta forma os reagentes. Estas reacções dizem-se **reversíveis**. Nas reacções reversíveis coexistem as reacções directa e inversa.
 - Síntese do amoníaco
 - $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$
 - Síntese do iodeto de hidrogénio
 - $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$
- Consideremos a síntese anterior entre o iodo gasoso, de cor violeta, e o hidrogénio gasoso, incolor, em que estes são introduzidos em igual quantidade num vaso reactor, do qual se retirou o ar, a uma temperatura de 450 °C.
 - $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$
incolor violeta incolor
 - Por observação, durante um certo intervalo de tempo, a cor violeta inicial fica cada vez menos intensa até que, a partir de dada altura, a cor sofre uma estabilização.

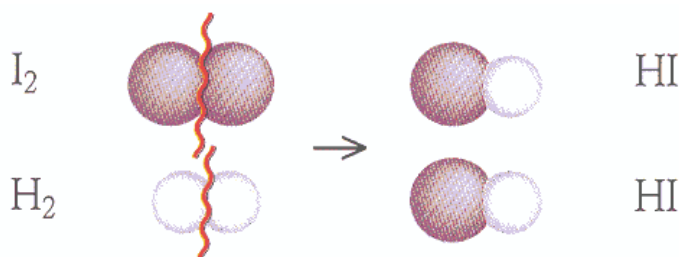


- A cor violeta torna-se menos intensa porque vai existindo consumo de iodo gasoso.

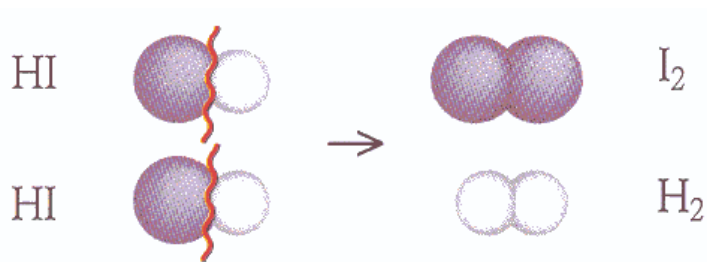
- A reacção não foi completa, pois se o fosse a cor violeta iria desaparecer totalmente. O iodeto de hidrogénio é incolor e não existe excesso de iodo nos reagentes, uma vez que o iodo e o hidrogénio foram introduzidos nas correctas proporções estequiométricas.
- As concentrações de todas as espécies químicas presentes no sistema reaccional são constantes, a partir da altura em que a cor estabilizou.
- A reacção não terminou. Ao nível molecular verifica-se que as reacções directa e inversa processam-se à mesma velocidade. Diz-se que o **equilíbrio químico** foi atingido.



- No início só existem moléculas de reagentes, pelo que existe um maior número de colisões entre as suas moléculas e, conseqüentemente, a velocidade da reacção directa é máxima e a velocidade da reacção inversa é nula.



- Com o prosseguimento da reacção, ocorre uma diminuição do número de moléculas dos reagentes e aumenta o número de moléculas dos produtos de reacção e, desta forma, diminui a velocidade da reacção directa e aumenta a velocidade da reacção inversa.



- Atinge-se o equilíbrio químico quando a velocidade da reacção directa iguala a velocidade da reacção inversa.
- As concentrações de todas as espécies químicas mantêm-se constantes.
- Assim, **num sistema em equilíbrio**:
 - a reacção directa e inversa continuam a ocorrer com igual velocidade;
 - as concentrações das substâncias presentes mantêm-se constantes;
 - não há mudanças observáveis nas propriedades do sistema (cor, pressão, temperatura,...)
- Existem situações em que as concentrações dos reagentes e produtos se mantêm constantes mesmo em sistema aberto. Diz-se, neste caso, que o sistema está em **estado estacionário**.
 - Formação e decomposição do ozono na estratosfera
 - Formação do ozono

$$2O^*(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$$
 - Decomposição do ozono

$$O_3(g) + energia \rightarrow O_2(g) + O^*(g)$$

$$O_3(g) + O^*(g) \rightarrow 2O_2(g)$$

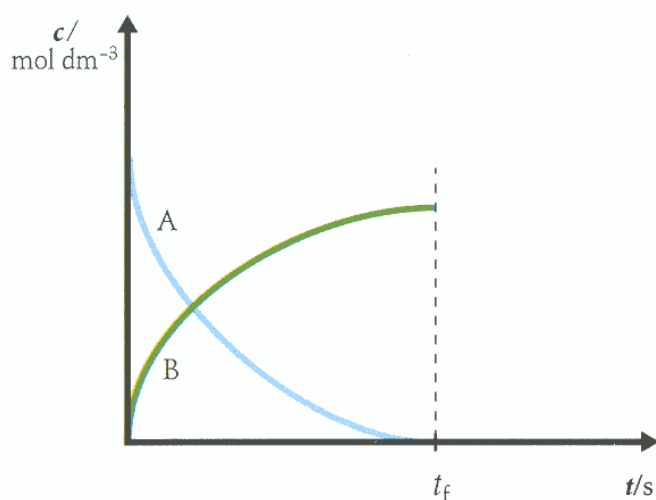
Características do equilíbrio químico

- Um equilíbrio diz-se **homogéneo** quando os constituintes do sistema se encontram todos na mesma fase e diz-se **heterogéneo** quando os constituintes do sistema se encontram em fases diferentes.
 - A síntese do iodeto de hidrogénio é um exemplo de um equilíbrio homogéneo, $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$.

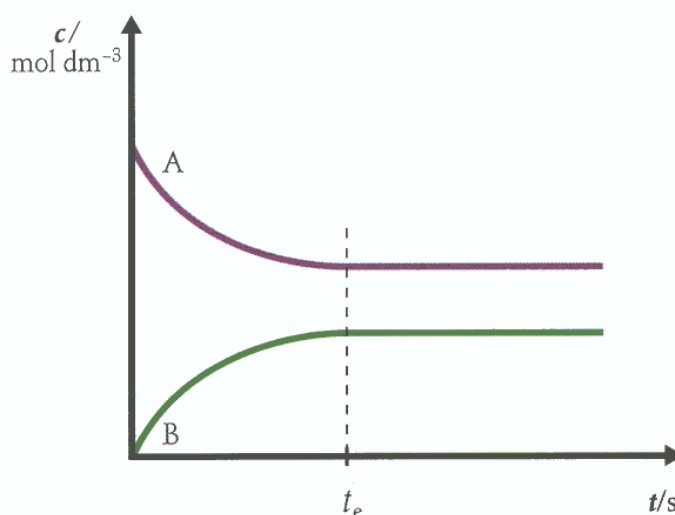
- A decomposição do hidrogenossulfato de amónio é um exemplo de um equilíbrio heterogéneo, $NH_4HS(s) \rightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$.
- O equilíbrio químico é um **equilíbrio dinâmico**.

Curvas de variação das concentrações das espécies químicas em função do tempo

- As curvas de variação das concentrações em função do tempo, $c = f(t)$, informam quanto às características dos sistemas reaccionais representados.
 - **A análise de um gráfico $c = f(t)$ permite identificar uma reacção irreversível e saber se um sistema atinge o estado de equilíbrio.**

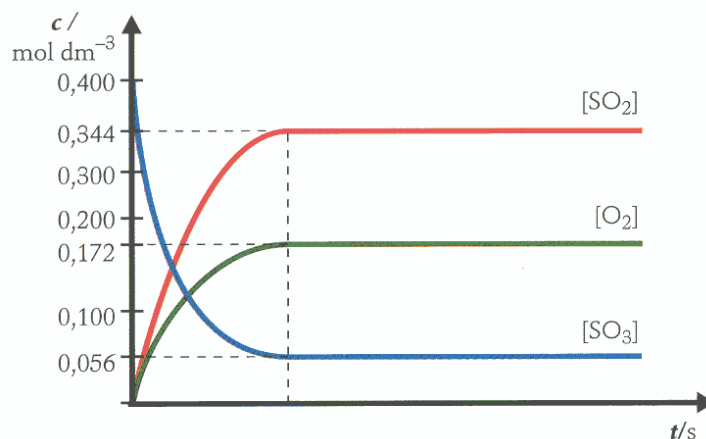


Como o reagente A se consome na totalidade trata-se de uma reacção irreversível.



É atingido o estado de equilíbrio, no instante t_e pois a partir desse instante as concentrações do reagente A e do produto de reacção B não variam.

- A partir de um gráfico $c = f(t)$ podem conhecer-se as concentrações iniciais do sistema reaccional, assim como as concentrações das substâncias presentes no equilíbrio, comparando as extensões das reacções directa e inversa.



A equação que traduz este equilíbrio é: $2SO_3(g) \leftrightarrow O_2(g) + 2SO_2(g)$.

Podemos concluir que:

Constituintes do sistema	$c_{\text{inicial}} (\text{mol dm}^{-3})$	$c_{\text{equilíbrio}} (\text{mol dm}^{-3})$
SO_3	0,400	0,056
O_2	0,000	0,172
SO_2	0,000	0,344

- No caso concreto do equilíbrio químico na reacção de síntese do amoníaco, descrito pela equação $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$, poderíamos ter vários estados de equilíbrio, à mesma temperatura, dependendo das concentrações iniciais das espécies químicas.
- Se um sistema químico, em equilíbrio, sofrer perturbações, reage no sentido de as contrariar, podendo assim prever-se o comportamento que o sistema irá ter mediante as perturbações que surgirem.

Aspectos quantitativos do equilíbrio químico

- Recordando o equilíbrio químico $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$, vamos supor que, num vaso reactor de capacidade fixa, a uma dada temperatura, também fixa, são colocadas iguais quantidades de iodo e hidrogénio, ou seja, vamos ter iguais concentrações iniciais destes dois reagentes, a reacção progride no sentido directo até uma dada altura, evidenciando cada vez menos intensidade da cor violeta, até estabilizar, altura em que é atingido o equilíbrio.
 - A partir deste instante as concentrações de todas as espécies são iguais.
- Analisando a tabela seguinte:

$[H_2]_e$ (mol dm ⁻³)	$[I_2]_e$ (mol dm ⁻³)	$[HI]_e$ (mol dm ⁻³)	$[HI]_e^2/[H_2]_e \times [I_2]_e$
$0,4789 \times 10^{-3}$	$0,4789 \times 10^{-3}$	$3,531 \times 10^{-3}$	54,4
$1,1409 \times 10^{-3}$	$1,1409 \times 10^{-3}$	$8,110 \times 10^{-3}$	54,3
$2,2523 \times 10^{-3}$	$2,3360 \times 10^{-3}$	$16,920 \times 10^{-3}$	54,4
$1,8313 \times 10^{-3}$	$3,1292 \times 10^{-3}$	$17,671 \times 10^{-3}$	54,5

- As quantidades das substâncias presentes no equilíbrio dependem das quantidades iniciais dos reagentes.
- À mesma temperatura e para uma mesma reacção existe uma relação que se mantém constante, neste caso $\frac{[HI]_e^2}{[H_2]_e \times [I_2]_e}$, com o valor de 54,5, e que é a **constante de equilíbrio**.
- Generalizando para a reacção reversível $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$, em que **a**, **b**, **c** e **d** são os coeficientes estequiométricos das espécies químicas A, B, C e D, a constante de equilíbrio, para uma dada temperatura, será calculada pela expressão $K_c = \frac{[C]_e^c \times [D]_e^d}{[A]_e^a \times [B]_e^b}$.
- Cato Guldberg e Peter Waage, nos finais do século XIX, estabeleceram uma lei, a **Lei do Equilíbrio Químico**, ou **Lei da Acção das Massas**, também conhecida como **Lei de Guldberg e Waage**, que diz:

“Num sistema em equilíbrio químico é constante a razão entre o produto das concentrações dos produtos de reacção e o produto das concentrações dos reagentes, elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos.”

A constante de equilíbrio em sistemas homogéneos

- A síntese do amoníaco é um exemplo de um sistema homogéneo.
 - $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$
 - A sua constante de equilíbrio é $K_c = \frac{[NH_3]_e^2}{[N_2]_e \times [H_2]_e^3}$
 - A constante de equilíbrio da reacção inversa é $K'_c = \frac{[N_2]_e \times [H_2]_e^3}{[NH_3]_e^2}$ tal que

$$K'_c = \frac{1}{K_c}.$$

- Num conceito termodinâmico, a constante de equilíbrio é definida como não possuindo unidades, porque cada termo da concentração está dividido por um valor padrão (1 mol dm⁻³) e assim K_c não apresenta unidades, não sendo alterados os valores numéricos.
- **O valor da constante de equilíbrio depende da natureza da reacção e da temperatura.**
 - Para a mesma temperatura, a constante de equilíbrio de uma dada reacção é sempre a mesma. Se a temperatura variar K_c varia.
 - À mesma temperatura K_c varia muito de reacção para reacção, como mostra o quadro seguinte, correspondente a três reacções à mesma temperatura.

Reacção	K_c
$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$	≈ 10
$H_2(g) + Br_2(g) \leftrightarrow 2HBr(g)$	$\approx 10^9$
$H_2(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2HCl(g)$	$\approx 10^{17}$

- A extensão da reacção directa é o grau de transformação dos reagentes em produtos de reacção, atingido o equilíbrio.
 - A extensão da reacção directa é muito superior à extensão da reacção inversa, se $K_c \gg 1$, significando que no equilíbrio há muito maior quantidade de produtos de reacção que de reagentes.

- A extensão da reacção inversa é muito superior à extensão da reacção directa, se $K_c \ll 1$, significando que no equilíbrio há muito maior quantidade de reagentes que de produtos de reacção.
- A extensão das reacções directa e inversa não são muito diferentes, se a constante de equilíbrio não for nem muito superior nem muito inferior a 1, significando que as quantidades de reagentes e produtos de reacção, no equilíbrio, são da mesma ordem de grandeza.

Quociente de reacção

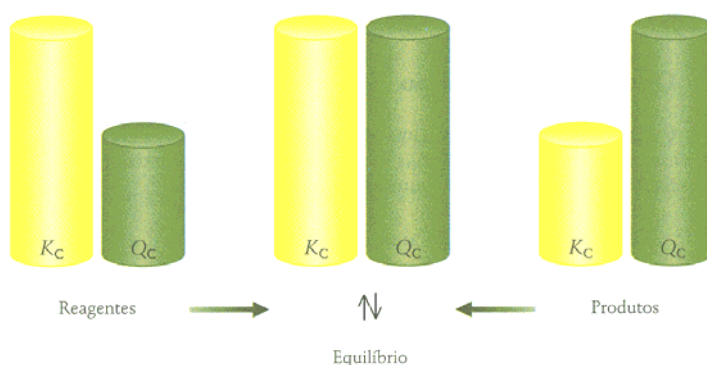
- Um modo de saber se um sistema está ou não em equilíbrio consiste em comparar a constante de equilíbrio, K , com o **quociente da reacção**, Q , sabendo deste modo em que sentido vai evoluir. Atenção que o valor da constante de equilíbrio para uma dada reacção só varia com a temperatura.
- O **quociente da reacção** é então uma expressão que tem a mesma forma que a constante de equilíbrio, na qual as concentrações não são necessariamente as concentrações de equilíbrio. Isto é, se considerarmos a reacção $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$, o quociente da reacção será:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

- Se $Q_c = K_c$, o sistema está em equilíbrio.
- Se $Q_c \neq K_c$, o sistema não está em equilíbrio.

Assim, atendendo à reacção genérica $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$, temos

$Q_c = \frac{[C]_e^c \times [D]_e^d}{[A]_e^a \times [B]_e^b}$, podemos visualizar a evolução do sistema da seguinte forma:



- Se $Q_c < K_c$, a quantidade de reagentes neste estado é superior à quantidade de reagentes no estado de equilíbrio o que implica que a reacção se continue a dar no sentido da formação dos produtos espontaneamente, i.e., é **privilegiada a reacção directa** até atingir o equilíbrio, quando $Q_c = K_c$.
- Se $Q_c > K_c$, a quantidade de produtos de reacção neste estado é superior à quantidade de produtos de reacção no estado de equilíbrio o que implica que a reacção se dê espontaneamente no sentido da formação de reagentes, i.e., é **privilegiada a reacção inversa** até atingir o equilíbrio, quando $Q_c = K_c$.

- No caso concreto da síntese do amoníaco, $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$, o

quociente da reacção é $Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \times [H_2]^3}$ e:

- se $Q_c < K_c$, é favorecida a formação de amoníaco (reacção directa);
- Se $Q_c > K_c$, é favorecida a decomposição de amoníaco (reacção inversa);
- Se a temperatura do sistema variar, varia a constante de equilíbrio.

$T(^{\circ}C)$	K_c
300	$2,67 \times 10^8$
400	$4,39 \times 10^4$
600	4,03
800	$3,00 \times 10^{-2}$

Esta é uma reacção exotérmica, $\Delta H < 0$, e a um aumento de temperatura corresponde uma diminuição da constante de equilíbrio, ou seja, é privilegiada a reacção inversa.

Le Chat – Simulação de estados de equilíbrio em sistemas homogéneos, observando com particular atenção a evolução dos respectivos quocientes de reacção