

Componente de Química

1.5 Controlo da produção industrial

Alteração do estado de equilíbrio de um sistema

- O carácter dinâmico do equilíbrio (num sistema em equilíbrio, a uma dada temperatura, as velocidades da reacção directa e inversa são iguais e as concentrações das espécies do sistema mantêm-se constantes) torna-o sensível a qualquer alteração das condições do equilíbrio.
- Qualquer alteração produzida num sistema em equilíbrio obriga-o a evoluir no sentido de atingir um novo estado de equilíbrio. O que é que isto quer dizer? Quer dizer que a composição do sistema evolui, ou seja, o equilíbrio evolui, i.e., o sistema reage à alteração introduzida no sentido de a contrariar.
- Henri de Le Chatelier (1850-1936), como resultado de observações experimentais, concluiu que os **factores que podiam alterar uma situação de equilíbrio** eram a **variação da concentração de algum dos reagentes ou produtos**, a **variação da pressão em sistemas de componentes gasosos** e a **variação da temperatura**. Assim, podemos afirmar que, **se a um sistema em equilíbrio for introduzida uma perturbação, o sistema vai reagir evoluindo no sentido de contrariar essa perturbação**, o que é conhecido por **Lei de Le Chatelier**.

Efeito da variação da concentração

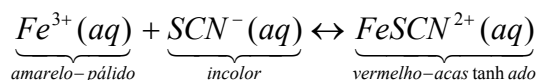
Se a um sistema em equilíbrio se adiciona ou se remove algum componente, seja reagente seja produto, o equilíbrio é perturbado. Assim:

- se for adicionado reagente ou produto o sistema evolui no sentido de consumir parcialmente a substância adicionada.
 - **se for adicionado reagente**, aumentando a respectiva concentração, **o sistema evolui no sentido directo**, aumentando a concentração dos produtos.
 - **se for adicionado produto**, aumentando a respectiva concentração, **o sistema evolui no sentido inverso**, aumentando a concentração dos reagentes.

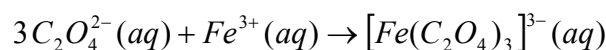
- se for retirado reagente ou produto o sistema evolui no sentido de repor parcialmente essa substância.
 - **se for retirado reagente**, diminuindo a respectiva concentração, **o sistema evolui no sentido inverso**, diminuindo a concentração dos produtos.
 - **se for retirado produto**, diminuindo a respectiva concentração, **o sistema evolui no sentido directo**, diminuindo a concentração dos reagentes.

- **Reacção entre uma solução de nitrato de ferro (III)**, $Fe(NO_3)_3$, de cor amarelo-pálido, **com uma solução aquosa de tiocianato de sódio**, $NaSCN$, incolor, obtendo-se uma solução de cor vermelho-acastanhado devido à presença de iões tiocianato de ferro (III), $FeSCN^{2+}$.

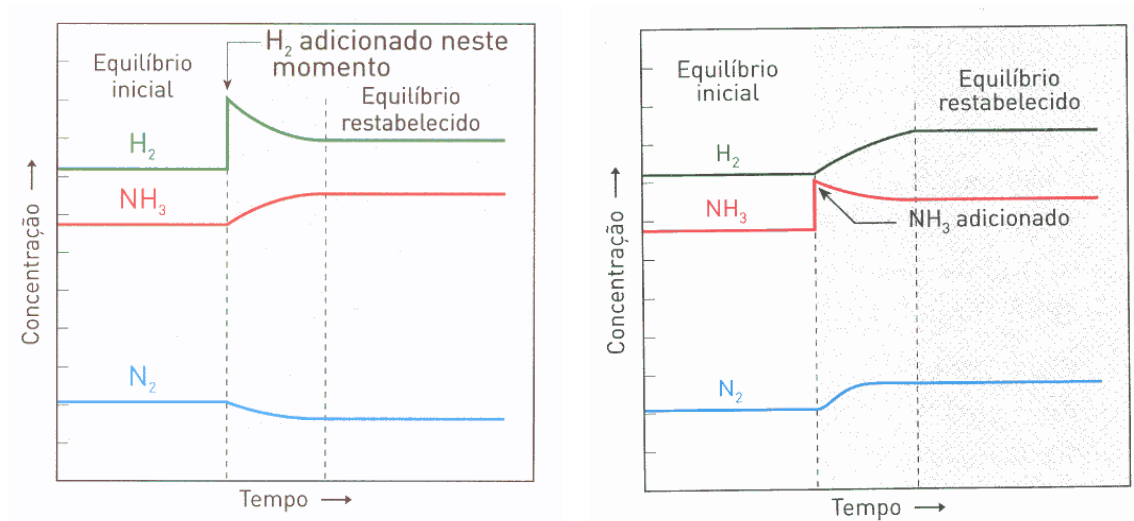
- **O equilíbrio químico é:**



- Por adição de umas gotas de tiocianato de amónio, NH_4SCN , à mistura, a concentração do ião SCN^{-} aumenta e acentua-se a cor vermelha, uma vez que o equilíbrio se desloca no sentido directo aumentando a concentração de iões $FeSCN^{2+}$. O mesmo acontece por adição de umas gotas de $Fe(NO_3)_3$, dado que aumenta a concentração de iões Fe^{3+} , deslocando-se o equilíbrio no sentido directo.
- Uma diminuição das concentrações de Fe^{3+} ou SCN^{-} faz o sistema evoluir no sentido inverso, o sentido de decompor o ião $FeSCN^{2+}$ em iões Fe^{3+} e SCN^{-} , ficando a cor vermelha menos acentuada. Adicionando à solução primitiva ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, os iões oxalato, $C_2O_4^{2-}$, reagem facilmente com os iões Fe^{3+} , originando o ião complexo, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, levando à diminuição da concentração do ião Fe^{3+} :



Os gráficos a seguir representados mostram, para a reacção de síntese do amoníaco duas perturbações. Em primeiro lugar a adição de hidrogénio ao sistema em equilíbrio e em segundo lugar a adição de amoníaco ao sistema em equilíbrio.



Adição de hidrogénio

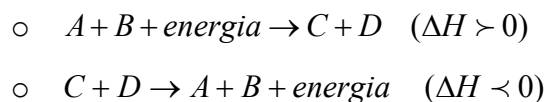
Adição de amoníaco

Efeito da variação da temperatura

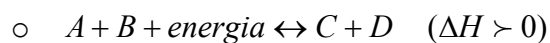
Este efeito é patente em reacções endotérmicas e exotérmicas não o sendo em reacções atérmicas.

A variação da temperatura, como já foi dito, leva à variação da constante de equilíbrio.

- Num sistema em equilíbrio, a uma reacção directa endotérmica corresponde uma reacção inversa exotérmica e a uma reacção directa exotérmica corresponde uma reacção inversa endotérmica, dado que:



levando-nos a concluir que:



- Quando se **aumenta a temperatura** de um sistema em equilíbrio, aumentando a energia, o sistema vai evoluir no sentido de consumir essa energia, i.e., de baixar a temperatura, ou seja, **o sistema vai evoluir no sentido da reacção endotérmica**.
- Quando se **baixa a temperatura** de um sistema em equilíbrio, diminuindo a energia, o sistema vai evoluir no sentido de aumentar essa energia, i.e., de aumentar a temperatura, ou seja, **o sistema vai evoluir no sentido da reacção exotérmica**.
- **Decomposição do tetróxido de diazoto em dióxido de azoto**
 - **O equilíbrio químico é:**
$$N_2O_4(g) \xrightleftharpoons{\text{reacção endotérmica}} \underbrace{2NO_2(g)}_{\text{cas tanh o-amarelado}} \quad \Delta H = +58,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 - **Aumento de temperatura** → Absorção de energia pelo sistema → Sistema evolui no sentido da reacção endotérmica → aumenta a concentração de NO_2 → aumenta a intensidade da cor
 - **Diminuição de temperatura** → Retirada energia ao sistema → Sistema evolui no sentido da reacção exotérmica → aumenta a concentração de N_2O_4 → diminui a intensidade da cor

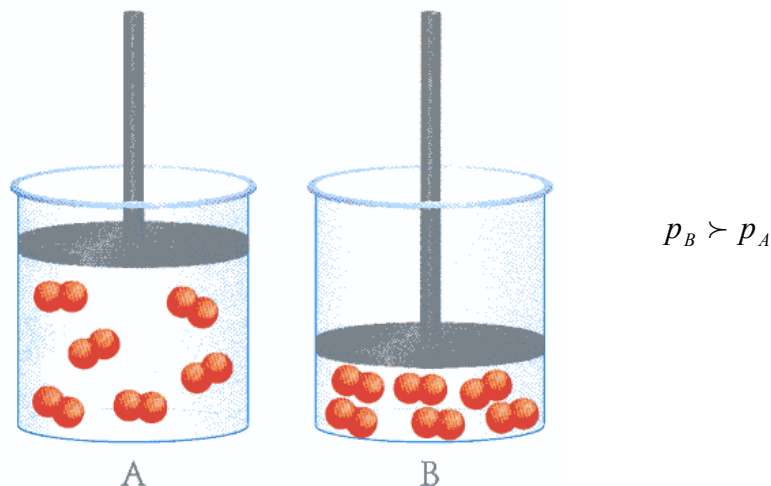
A constante de equilíbrio e a temperatura

- Numa reacção endotérmica, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento de temperatura.
- Numa reacção exotérmica a constante de equilíbrio diminui com o aumento de temperatura.
- Numa reacção atérmica a constante de equilíbrio não é afectada pela variação de temperatura.

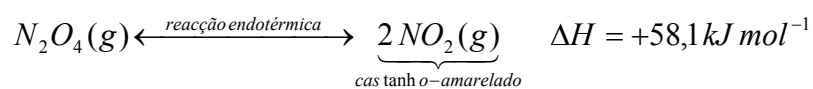
Efeito da variação de pressão em sistemas com componentes gasosos (variação de volume)

A pressão de um gás resulta das colisões das partículas desse gás contra as paredes do recipiente que o contém.

- Para a mesma temperatura, a pressão de um gás depende do número de partículas e do volume que ocupa.
- **Diminuindo o volume** do recipiente que contém o gás, o número de colisões por unidade de superfície aumenta, i.e., **aumenta a pressão**.



- **Diminuindo o volume** significa o **aumento da concentração das substâncias que se encontram no estado gasoso**, dado que o número de moléculas não é alterado.
- **Se a pressão total aumenta**, pela Lei de Le Chatelier, **o sistema** vai evoluir no sentido de diminuir a pressão, i.e., vai evoluir no sentido de contrariar esse aumento de concentração, ou seja, **vai evoluir no sentido da reacção que faz diminuir o número de moléculas das substâncias no estado gasoso**.
- **Se a pressão total diminui**, pela Lei de Le Chatelier, **o sistema** vai evoluir no sentido de aumentar a pressão, i.e., vai evoluir no sentido de provocar um aumento de concentração, ou seja, **vai evoluir no sentido da reacção que faz aumentar o número de moléculas das substâncias no estado gasoso**.
- Quando o número de moléculas dos reagentes gasosos é igual ao número de moléculas dos produtos gasosos, a variação de pressão (por alteração de volume) não tem influência no estado de equilíbrio.
- Voltemos a considerar o **equilíbrio químico traduzido por:**



- Aumentando a pressão da mistura, por diminuição de volume, o equilíbrio desloca-se no sentido inverso, pois a reacção inversa leva à

diminuição do número de moléculas, o que experimentalmente seria evidenciado pela diminuição da intensidade da cor da mistura.

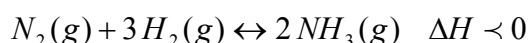
- Diminuindo a pressão da mistura, por aumento de volume, o equilíbrio desloca-se no sentido directo, pois a reacção directa leva ao aumento do número de moléculas, o que experimentalmente seria evidenciado pelo aumento da intensidade da cor da mistura.

Adição de catalisadores

- Um catalisador é uma substância que altera, com a mesma intensidade, as velocidades da reacção directa e inversa, não afectando, nem o equilíbrio nem o rendimento da reacção, obtendo-se o mesmo rendimento, mas em menos tempo.
- A adição de catalisadores ao sistema reaccional não afecta o equilíbrio, apenas contribui para que ele seja atingido em menos tempo.

O equilíbrio químico e a produção de amoníaco

A reacção de síntese do amoníaco, em sistema fechado, é uma reacção de equilíbrio em fase gasosa, exotérmica no sentido directo, tal que:



Quais as condições necessárias para que se processe com alto rendimento?

Condições de pressão e temperatura aplicadas na indústria da produção de amoníaco

- Aumentando a concentração de N_2 , o reagente mais barato, aumenta o rendimento da reacção.
- Como o número de moles de reagentes é superior ao número de moles de produto, uma pressão elevada faz deslocar o equilíbrio no sentido directo, o sentido da formação de menor número de moléculas, aumentando o rendimento.
 - Na indústria, dado que os reactores químicos para altas pressões são muito caros, utiliza-se, na prática, uma pressão na ordem das 350 atm.

- Dado que a síntese do amoníaco é uma reacção exotérmica, esta é favorecida para temperaturas baixas. No entanto, a baixas temperaturas a velocidade de reacção é muito baixa, o que prejudica o tempo de produção, factor muito importante na indústria. É preciso, então, achar um compromisso entre a necessidade de baixar a temperatura para aumentar o rendimento e o de alterar a temperatura para que a reacção se processe rapidamente, o que é encontrado para a temperatura de 450 °C, sendo, no entanto, necessário recorrer a um catalisador para aumentar a velocidade da reacção até se atingir o equilíbrio químico.

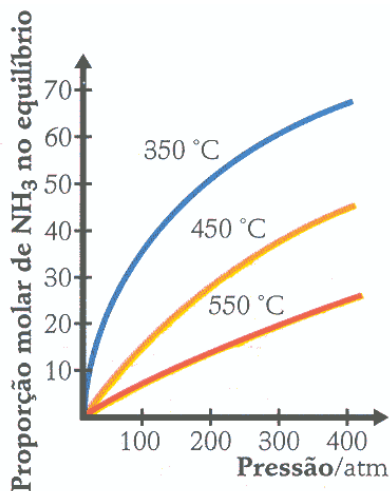
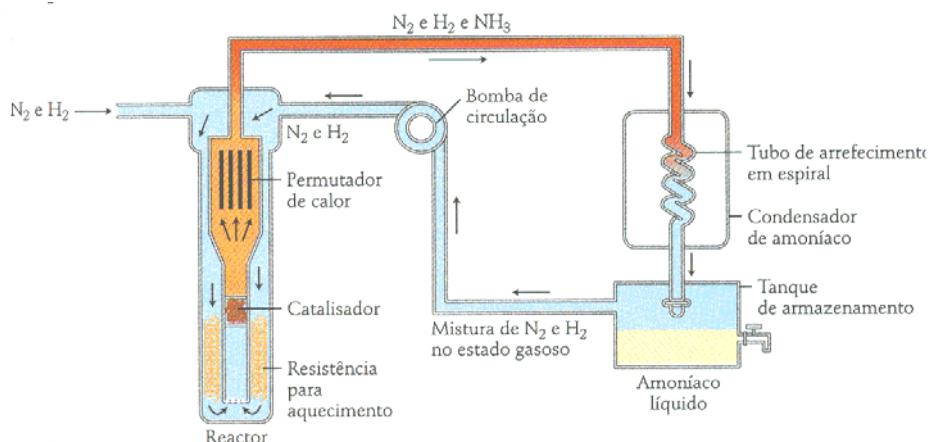


Gráfico da proporção molar de amoníaco no equilíbrio, i.e., da produção de amoníaco em função da pressão e da temperatura

- Realça-se, todavia, o facto de que mesmo a 350 atm e a 450 °C, e na presença de um catalisador, uma mistura de ferro com óxido de potássio e de alumínio, o rendimento do processo é de apenas 30%. Por esse motivo, como já foi referido, extrai-se o amoníaco da mistura por condensação, reaproveitando o azoto e o hidrogénio que não reagiram.



Esquema que representa a síntese industrial do amoníaco a partir do azoto e do hidrogénio, através do processo de Haber-Bosch

O funcionamento do catalisador na síntese do amoníaco

- Por adição do catalisador a um sistema em equilíbrio as velocidades das reacções directa e inversa aumentam proporcionalmente, não se registando qualquer alteração no sistema em equilíbrio.
- Por adição do catalisador, antes do equilíbrio ter sido atingido, este será atingido mais rapidamente, acelerando, de facto, o processo de fabrico.
 - As moléculas de H_2 e N_2 , com ligações covalentes simples e triplas, $H-H$ e $N \equiv N$, ligam-se primeiro à superfície do catalisador, sendo as ligações enfraquecidas acabando as moléculas por se dissociarem.
 - Os átomos de H e N , que são muito reactivos, combinam-se formando moléculas NH_3 à superfície do catalisador.

Simulação de uma fábrica de amoníaco :

<http://gbs.glenbrook.k12.il.us/Academics/gbssci/chem/Chem163/projects/factory/index.htm>