

# Reações com vários reagentes e produtos



$$dG = \mu_{\text{A}} dn_{\text{A}} + \mu_{\text{B}} dn_{\text{B}} + \mu_{\text{C}} dn_{\text{C}} + \mu_{\text{D}} dn_{\text{D}} = (-2\mu_{\text{A}} - 3\mu_{\text{B}} + \mu_{\text{C}} + 2\mu_{\text{D}})d\xi$$

$$\Delta_{\text{r}}G = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \mu_{\text{J}}$$

$$\mu_{\text{J}} = \mu_{\text{J}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{J}}$$

$$\Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}G^{\circ} + RT \ln Q$$

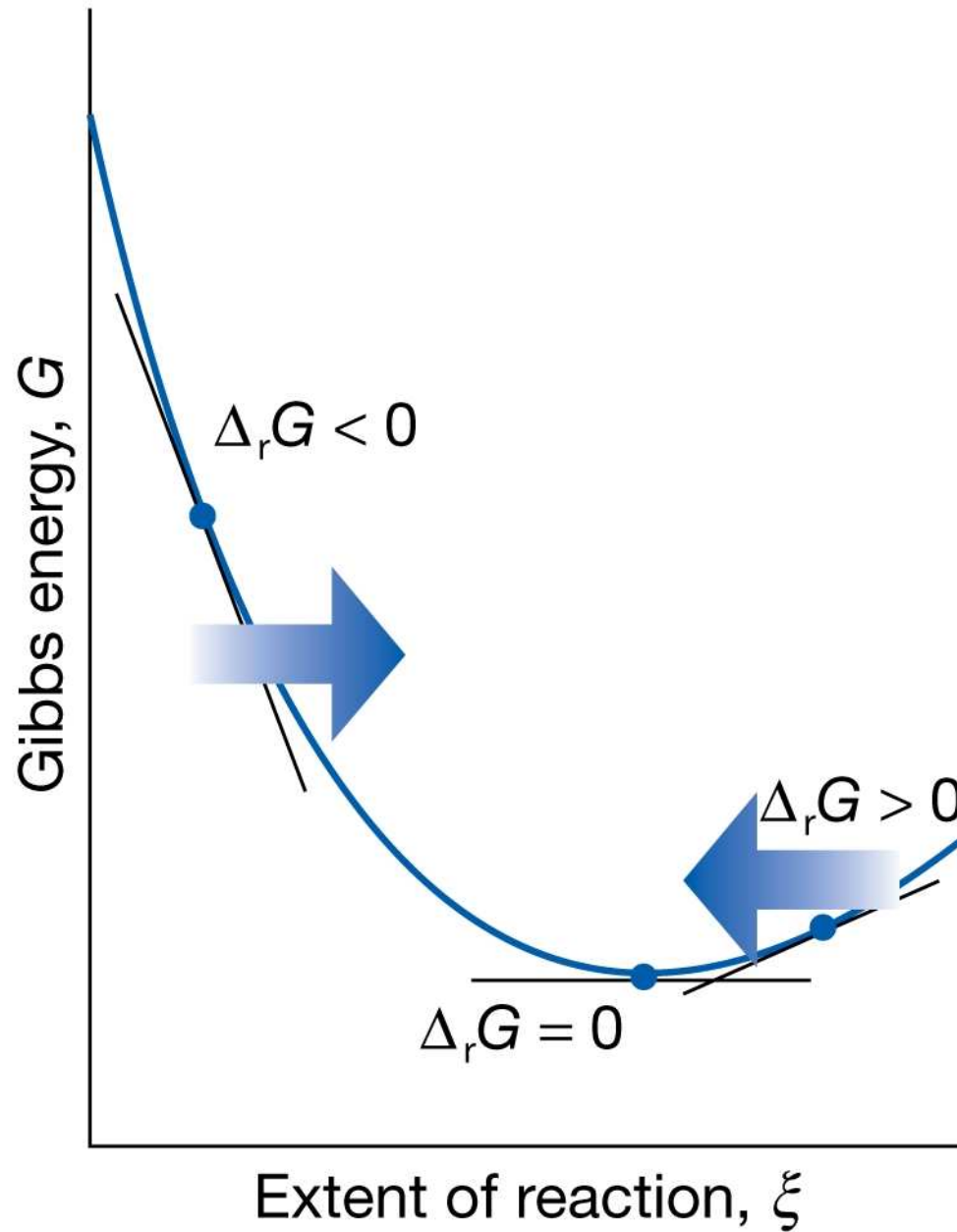
$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -2\mu_{\text{A}}^{\circ} - 3\mu_{\text{B}}^{\circ} + \mu_{\text{C}}^{\circ} + 2\mu_{\text{D}}^{\circ}$$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \mu_{\text{J}}^{\circ}$$

$$Q = \frac{a_{\text{C}} a_{\text{D}}^2}{a_{\text{A}}^2 a_{\text{B}}^3}$$

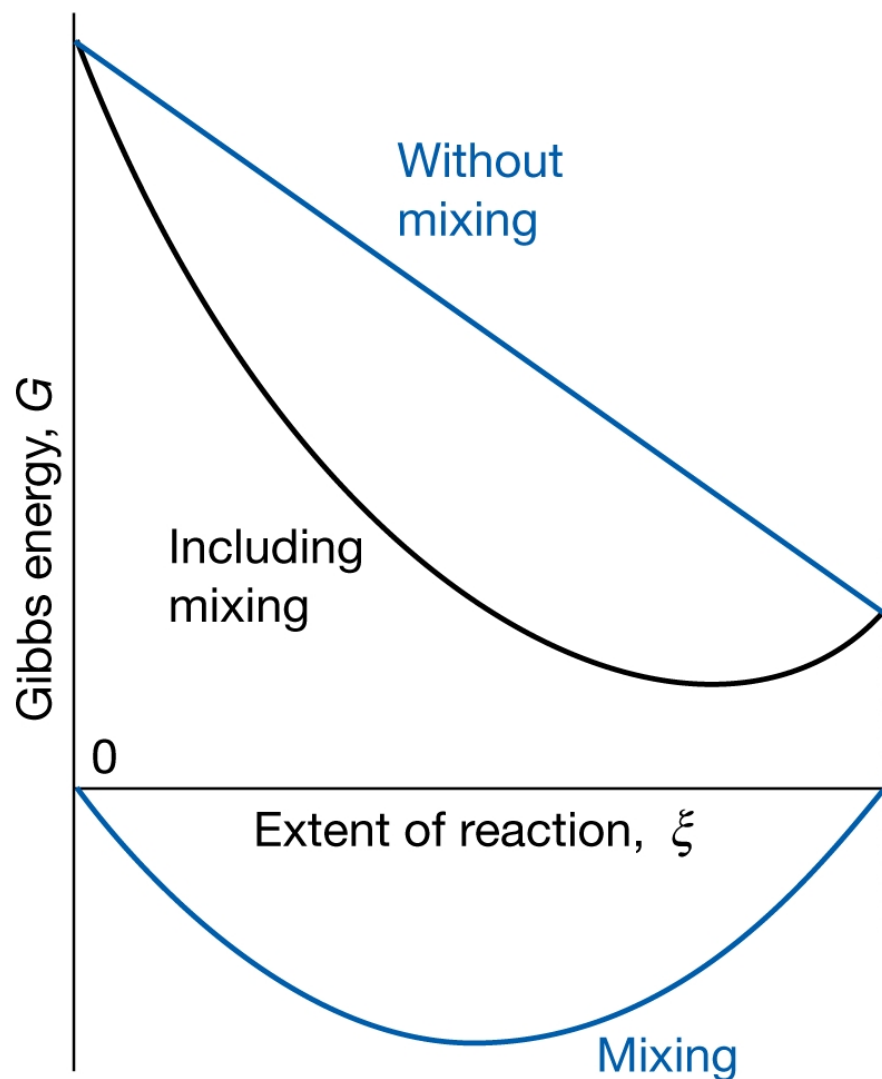
$$Q = \prod_{\text{J}} a_{\text{J}}^{\nu_{\text{J}}}$$

$$\text{No equilíbrio: } \left( \frac{a_{\text{C}} a_{\text{D}}^2}{a_{\text{A}}^2 a_{\text{B}}^3} \right)_{eq} = K$$



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

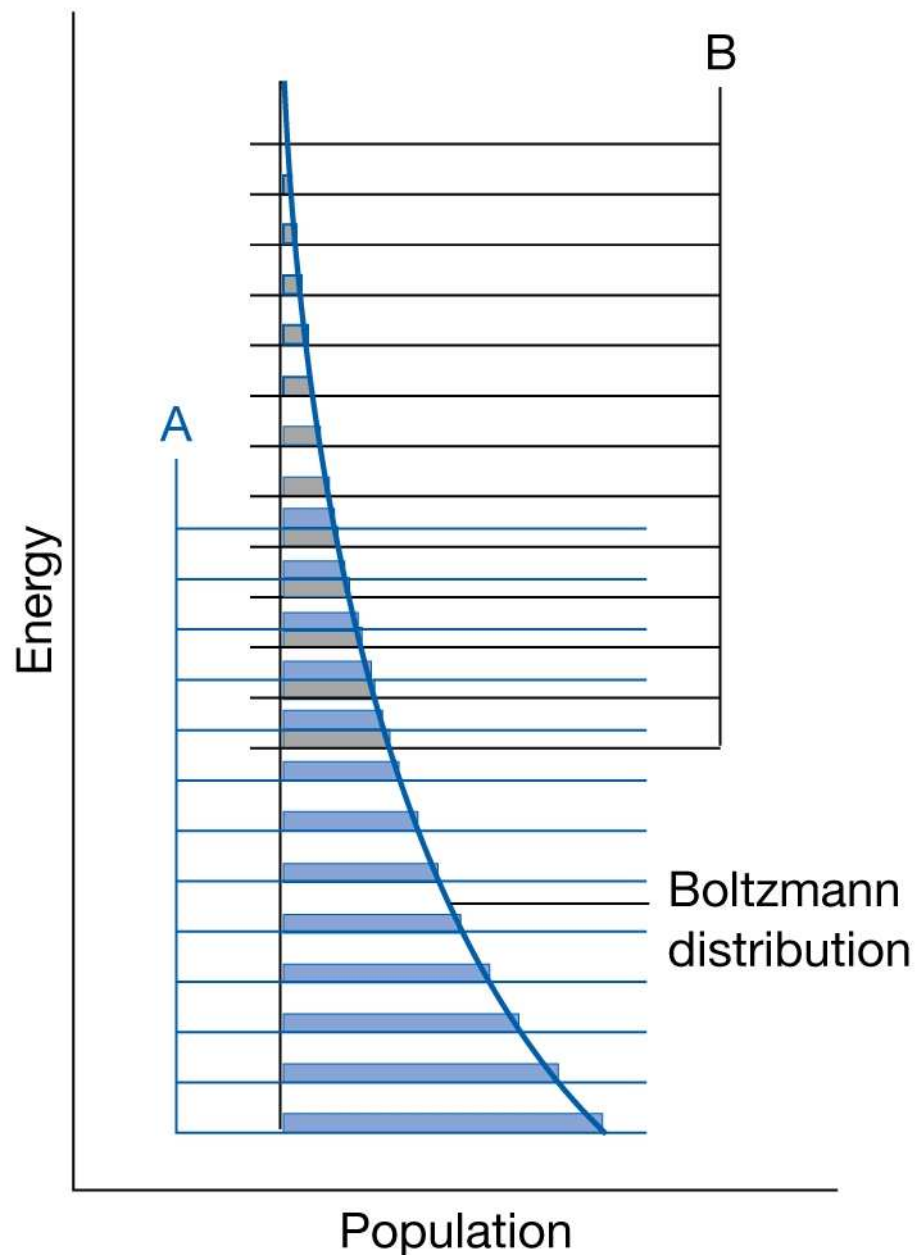
$$\Delta_r G = \sum_J \nu_J \mu_J$$



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

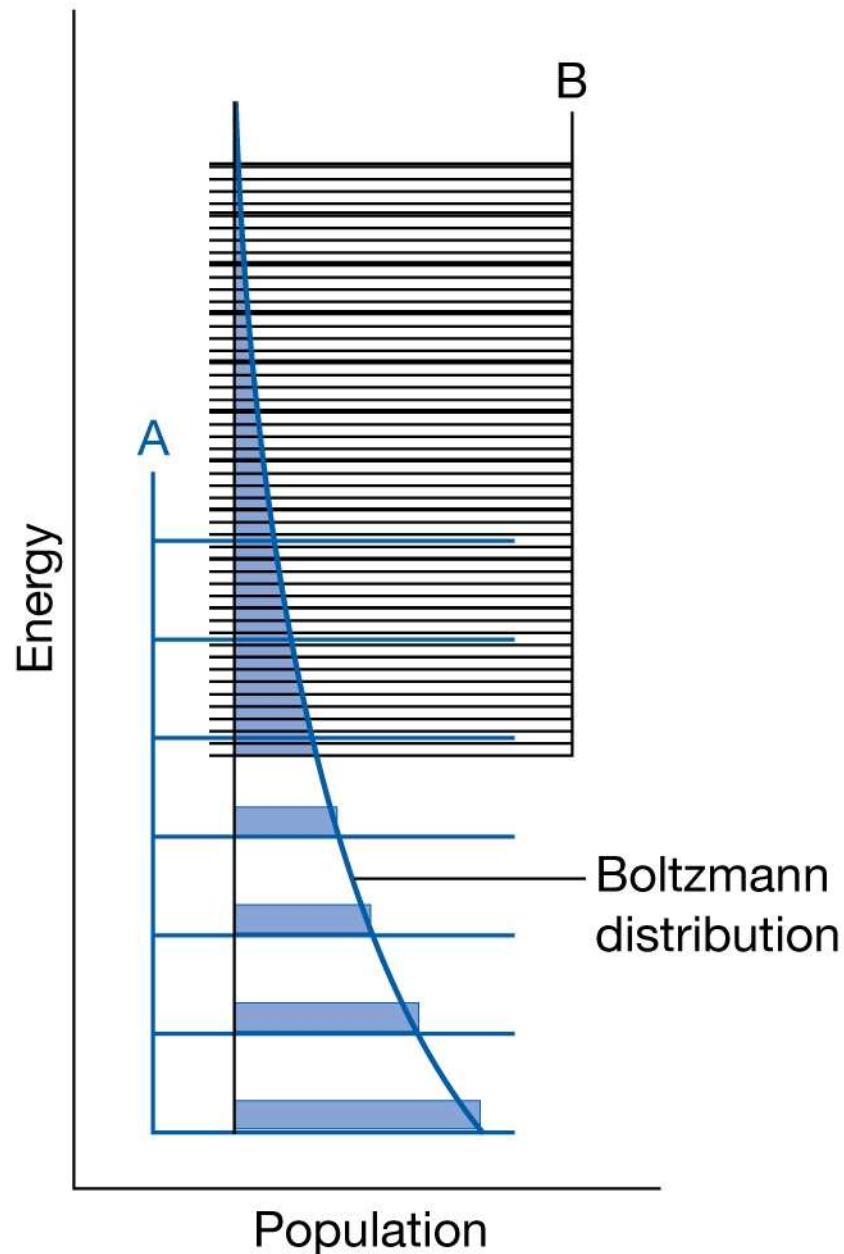
Por isso, sempre resulta um **equilíbrio** químico.

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



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

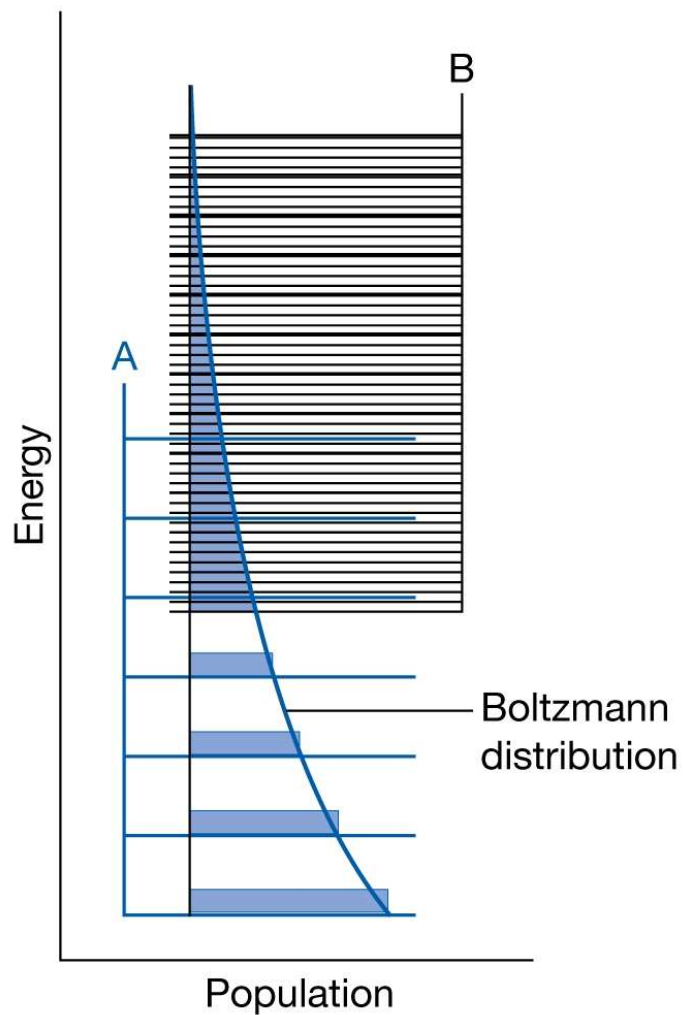
Neste caso a reação é endotérmica, o reagente A predomina no equilíbrio.



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

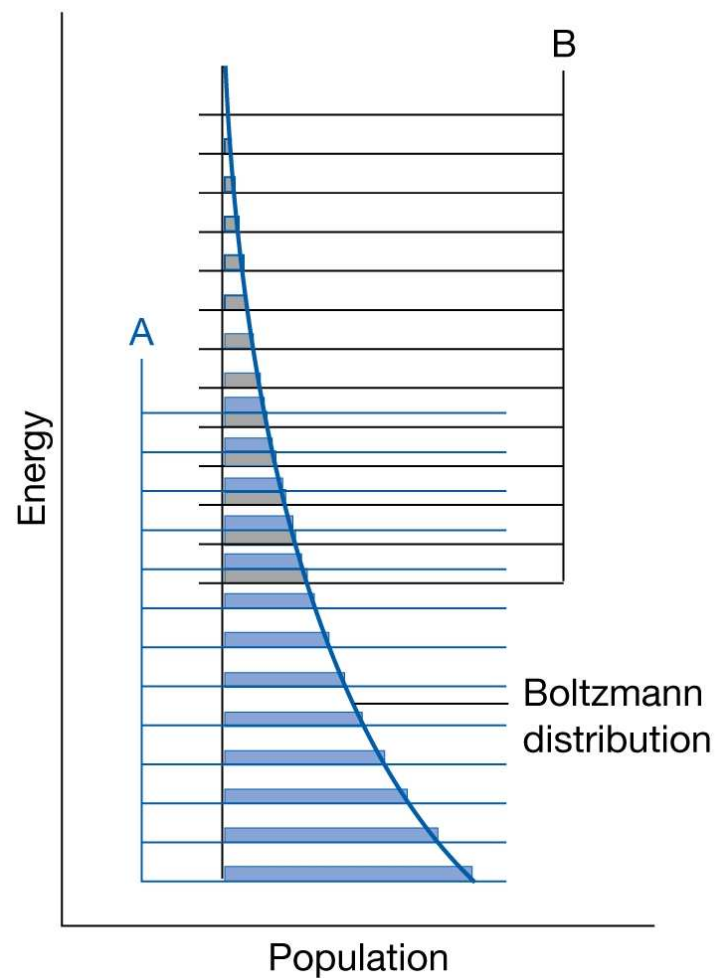


$\Delta_r H^\circ > 0$

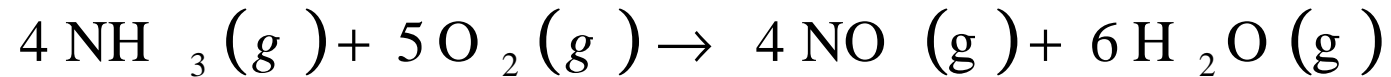
$\Delta_r S^\circ = 0$

$\Delta_r G^\circ > 0$

No equilíbrio, predomina A sobre B

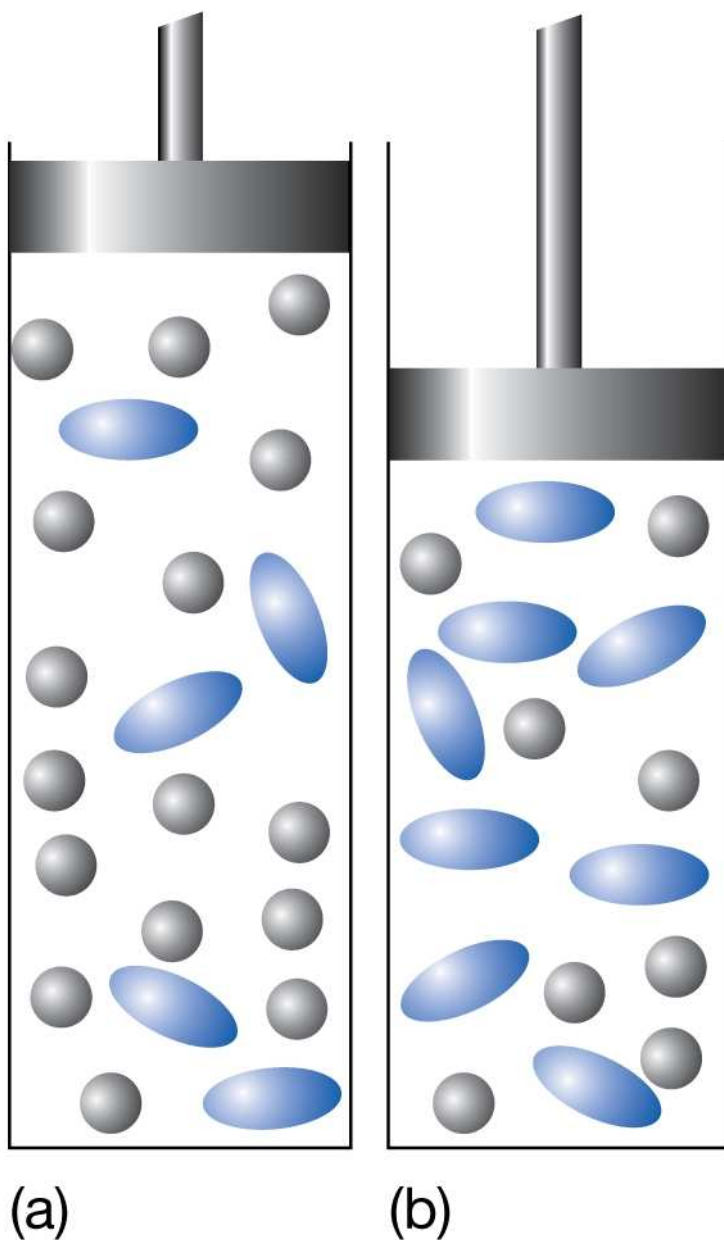


# Reação em fase gasosa



Em um estágio qualquer da reação:

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



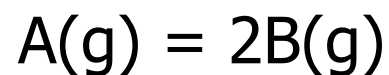
## Efeito da pressão

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.

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





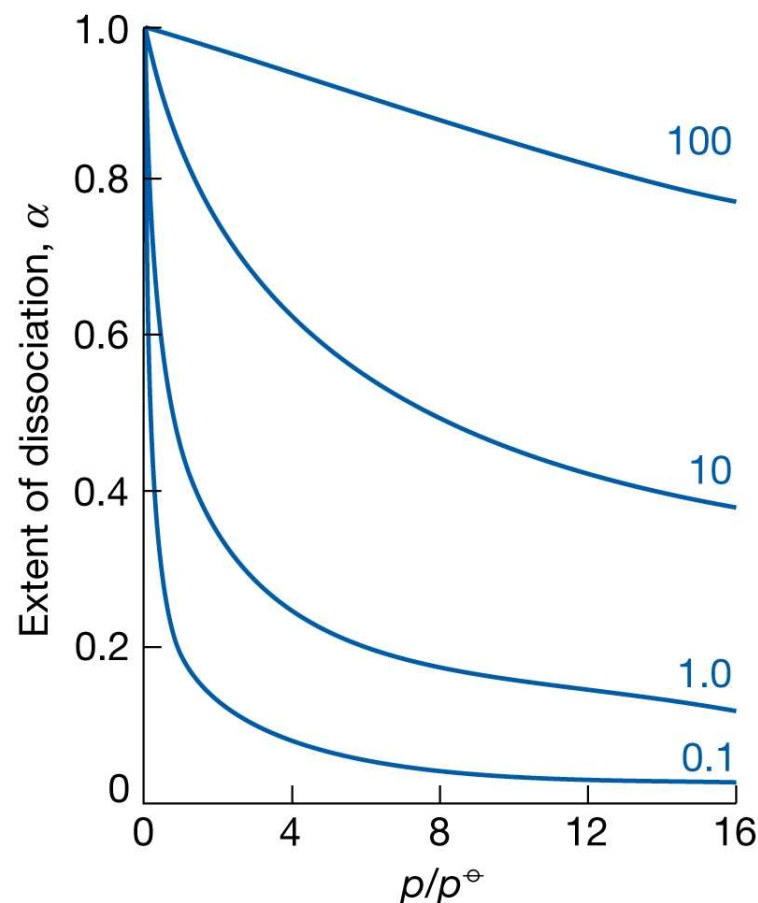
$$K = p_B^2 / p_A \cdot p^\ominus$$

$\alpha$  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.

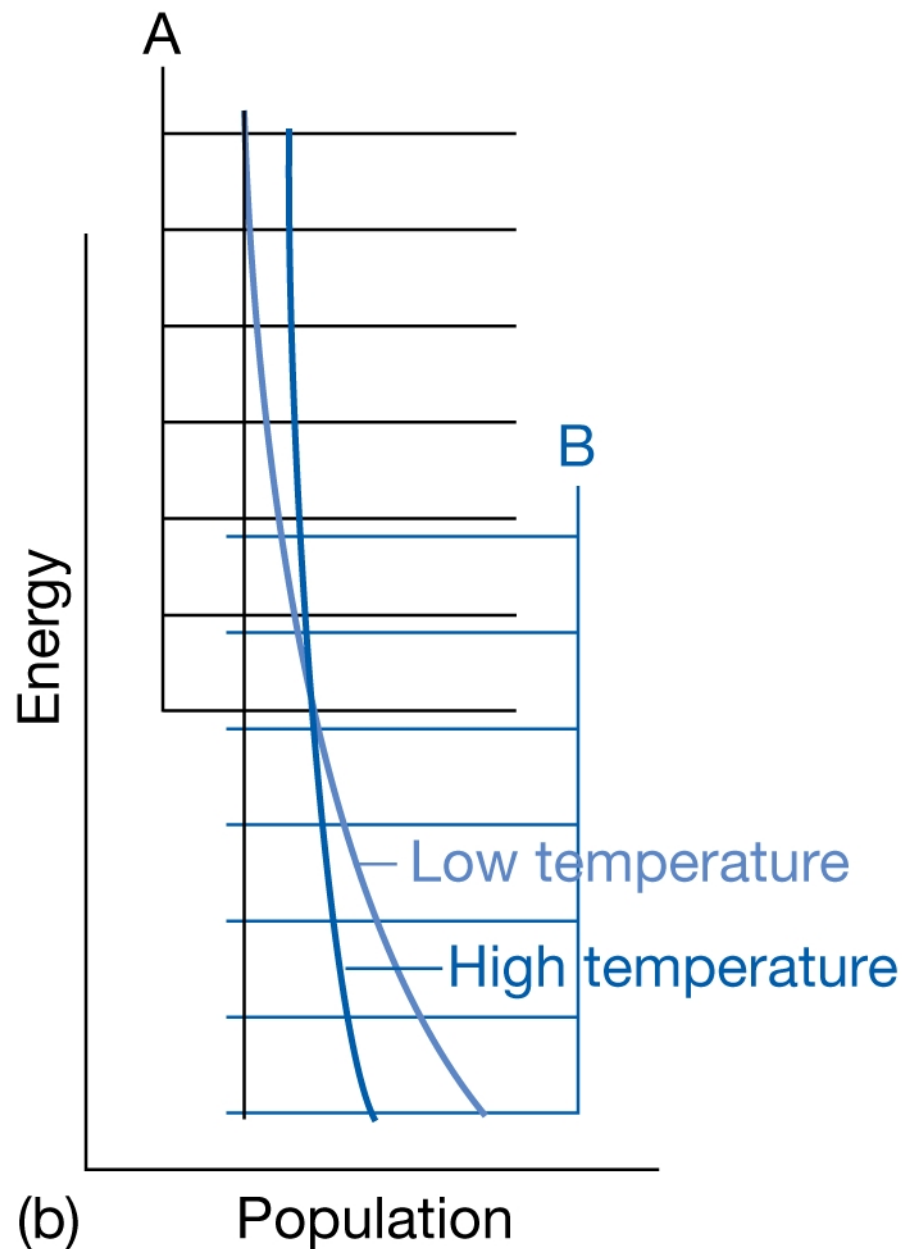
Quanto menor a constante de dissociação, menor é o grau de dissociação.

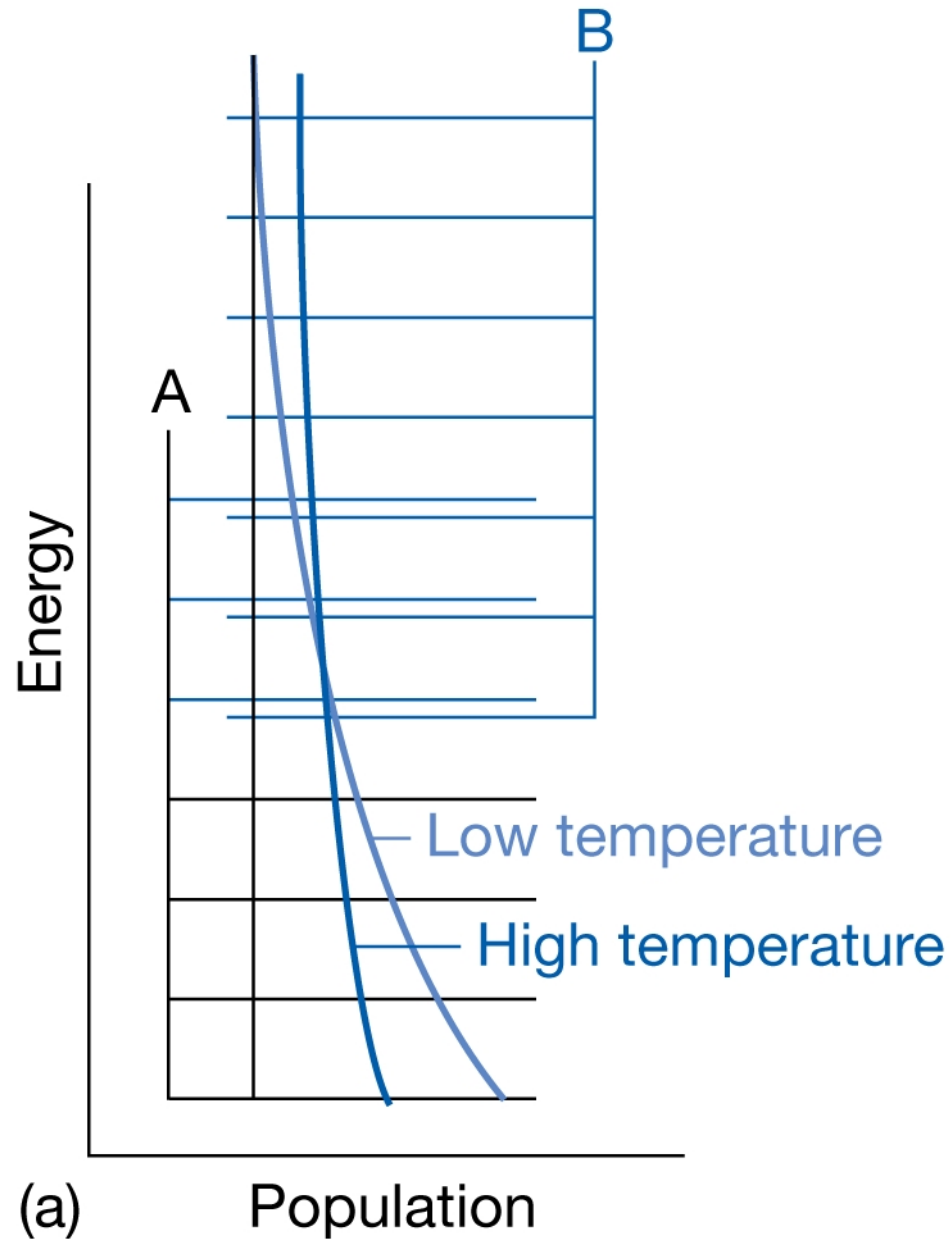


## *Efeito da temperatura: como varia $K$ com $T$ ?*

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).



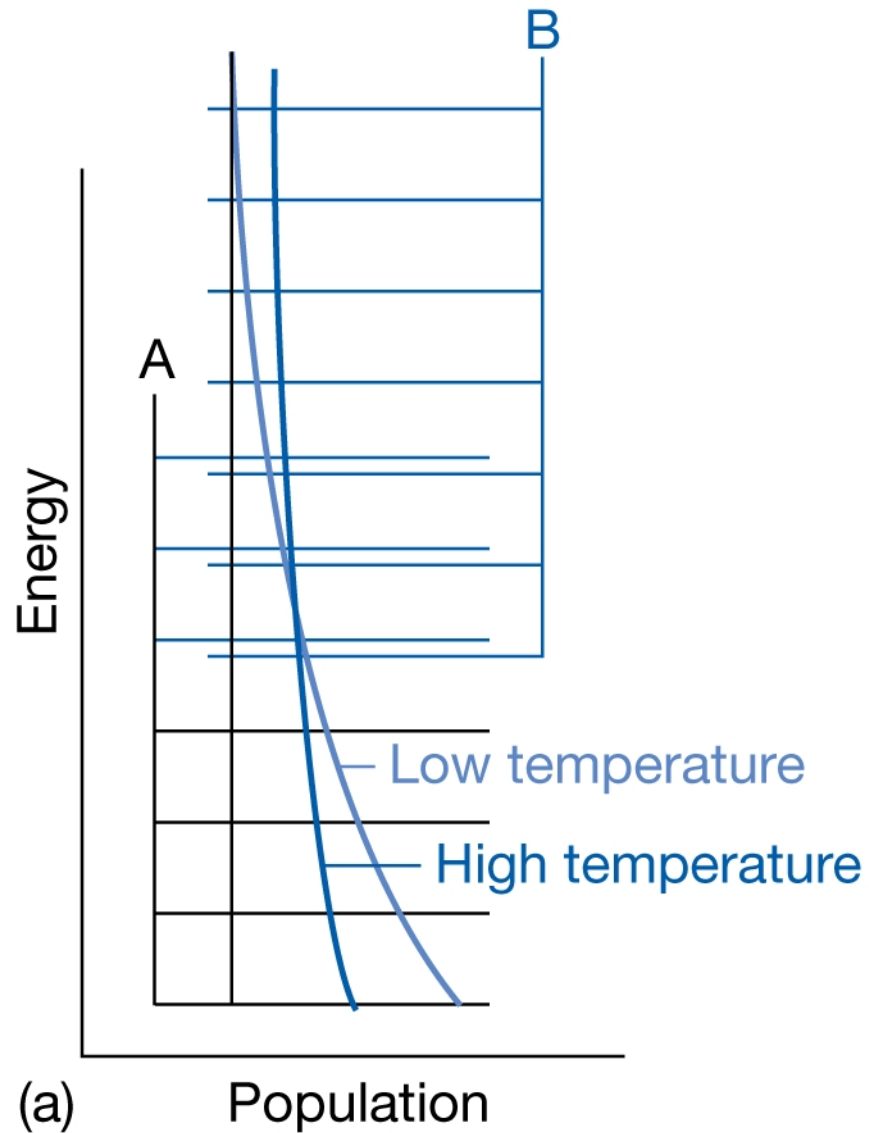


### *Efeito da temperatura*

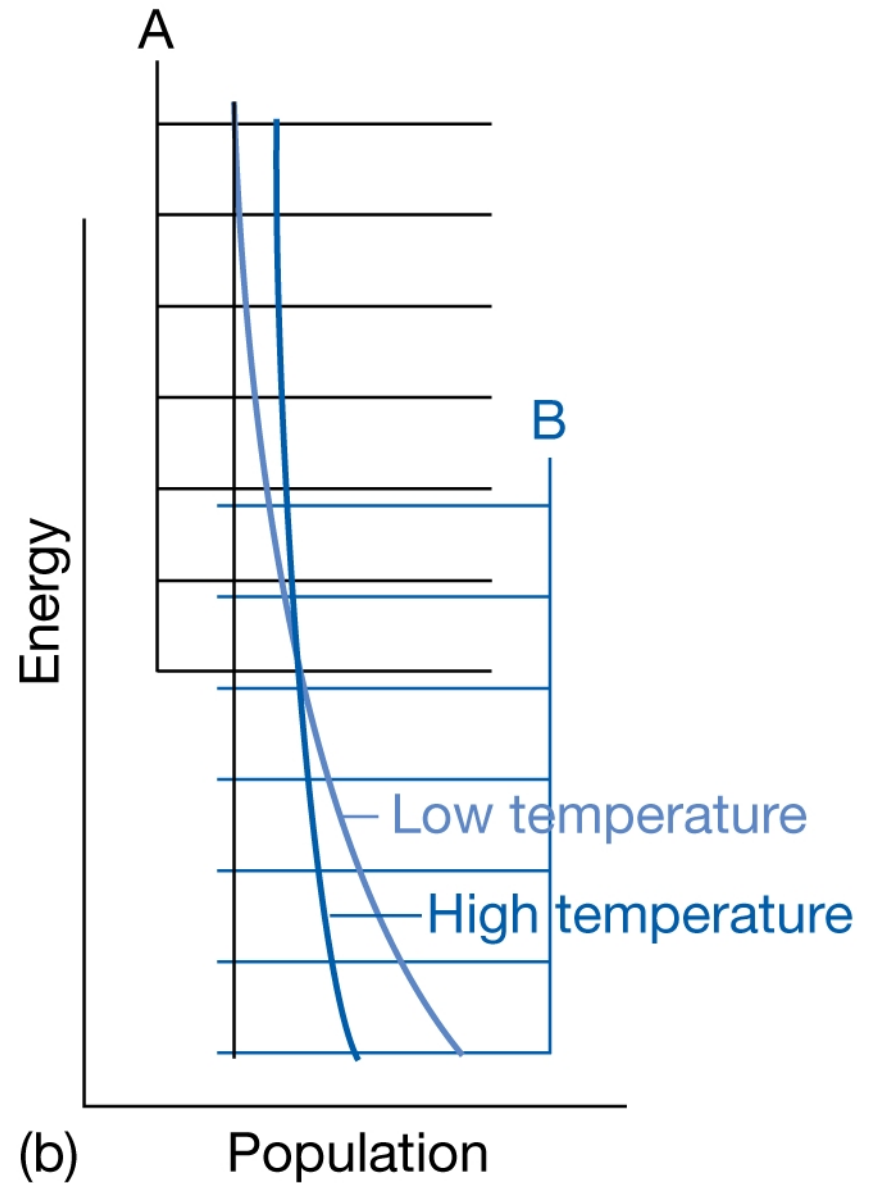
Quando  $T$  aumenta, os níveis de energia mais altos são mais ocupados

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 :*

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

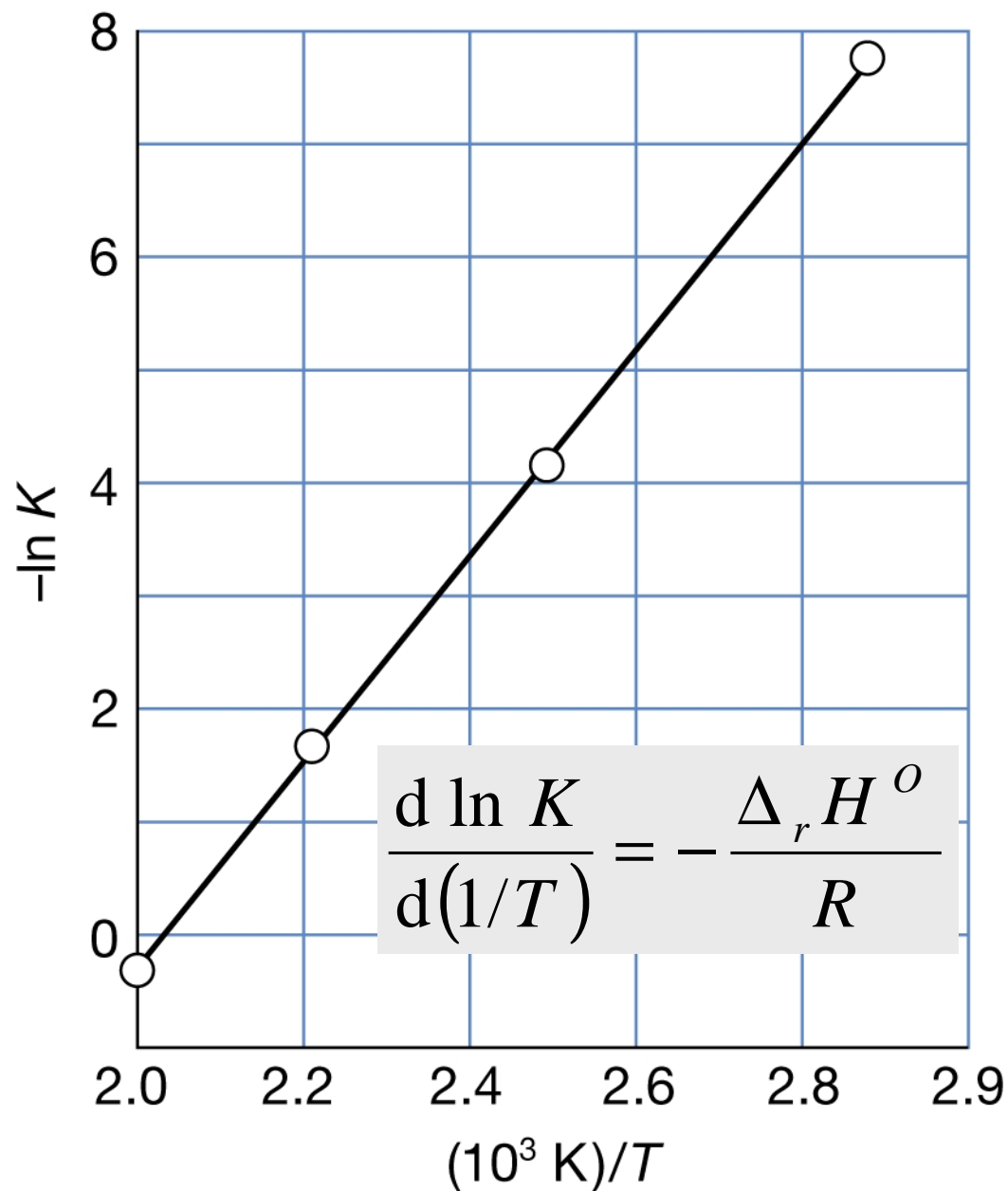
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

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

Representando  $K = f(T)$

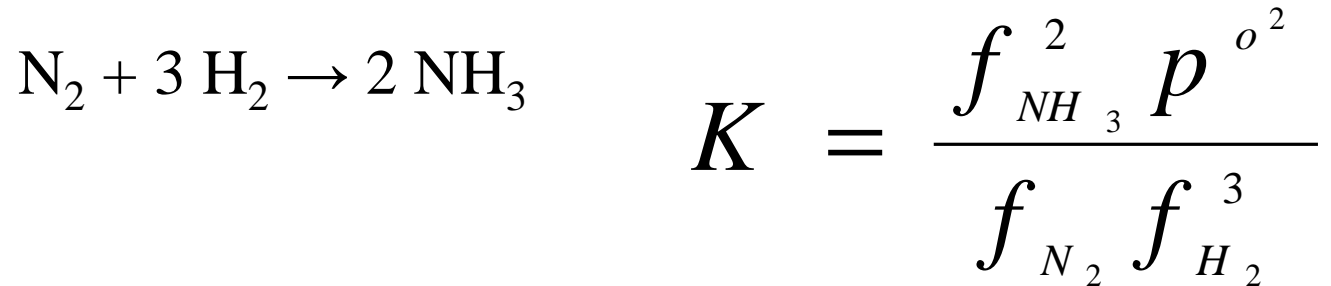
$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = -\frac{1}{R} \int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^o d\left(\frac{1}{T}\right)$$

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



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)



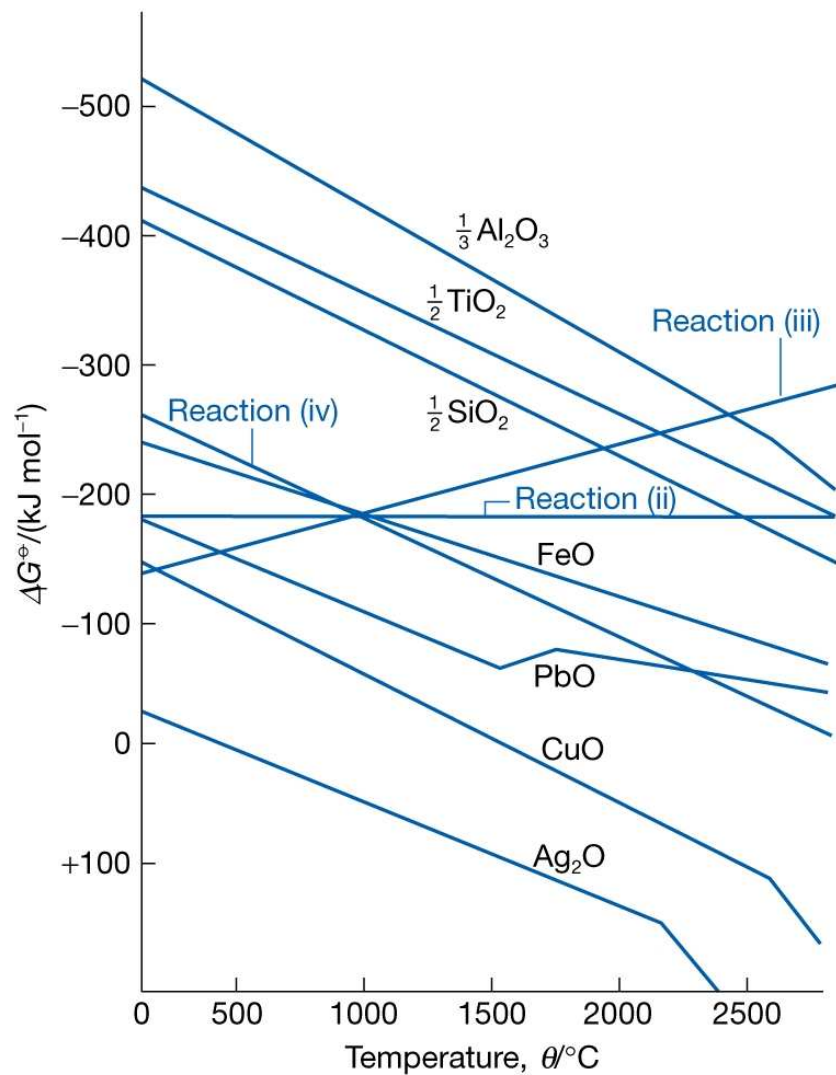
Em pressão baixa, ou admitindo comportamento ideal:

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

*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

