

Problemas Propostos: Termoquímica

Israel C. Ribeiro, Doutorando – Tutor
Prof.(o) Marcelo Gehlen – Supervisor
Instituto de Química de São Carlos (IQSC)
Universidade de São Paulo (USP)
28 de Junho de 2023

Explorando a Termoquímica de uma Síntese de Perovskitas do tipo $MAPbI_3$

Estrutura Geral de uma Perovskita ABX_3

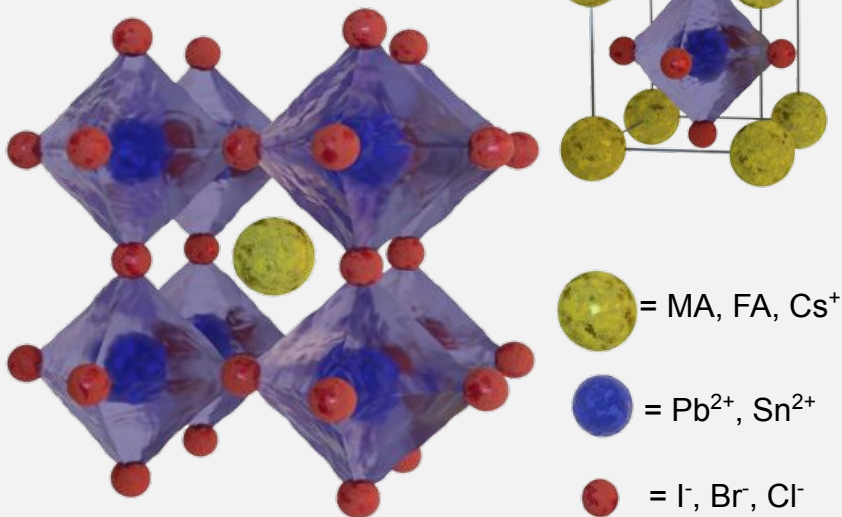
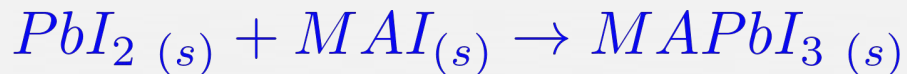


Figura 1: Perovskita ABX_3 .

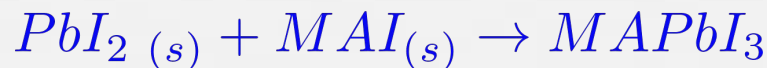
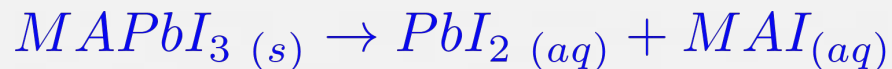
Fonte: Imagem feita pelo autor

Dados reacionais:

Reação Química de formação do $MAPbI_3$



Mecanismo Geral Reacional:



Dados Termoquímicos e Cálculo do ΔH_f

Compound	$\Delta H_{sol}, kJ.mol^{-1}$
PbI ₂	33,28
PbBr ₂	18,15
PbCl ₂	8,14
MAI	19,60
MABr	14,40
MACl	8,96
MAPbI ₃	18,38
MAPbBr ₃	25,86
MAPbCl ₃	26,13



$$\Delta H_1 = \Delta H_{sol} MAPbX_3$$



$$\Delta H_2 = \Delta H_{sol} MAX$$



$$\Delta H_3 = \Delta H_{sol} PbX_2$$

$$\Delta H_4 (f, MAPbI_3) = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 34.50 kJ.mol^{-1}$$

Tabela 1: Entalpias dos compostos

Fonte: Proc Natl Acad Sci U S A. 2016 Jul 12; 113(28): 7717–7721.

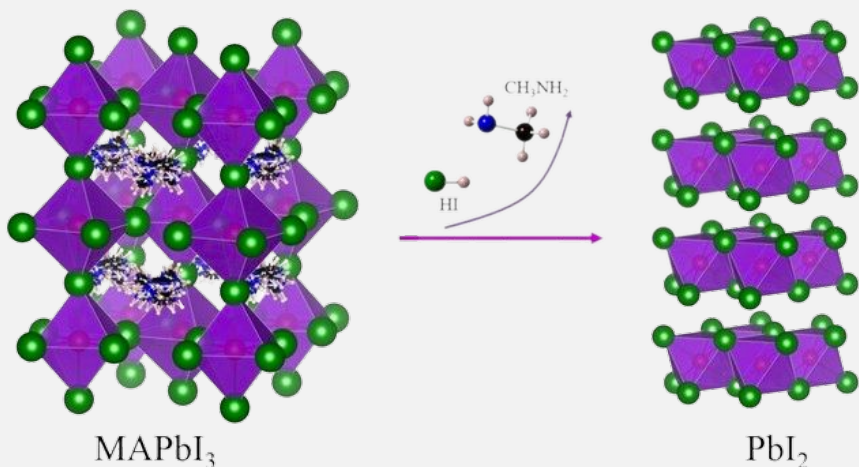


Figura 2: Degradação das perovskitas MAPbI

Fonte: DOI [10.48550/arXiv.2007.15775](https://doi.org/10.48550/arXiv.2007.15775)

- ❖ A solubilidade do iodeto de chumbo (PbI₂) a 25 °C é de 0,510 g.L⁻¹. Qual o valor de sua constante de solubilidade (K_{ps})??



Início:	-	0	0
Reagiu:	-	+s	+2s
Eq.	-	s	2s

$$1 \text{ mol } PbI_2 \rightarrow 461g$$

$$s \text{ mol} \rightarrow 0,510g \quad \therefore s = 1,11 \times 10^{-3}$$



$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^{-}]^2$$

$$s \times (2s)^2 = 4s^3 =$$

$$= 5,42 \times 10^{-9}$$

Interpretando o resultado de Kps

- ❖ Isso significa que a solubilidade do sal é muito baixa, indicando que apenas uma pequena quantidade do sal se dissolve na água e forma íons;
- ❖ Isso pode ser interpretado como a existência de um equilíbrio deslocado para a formação do sal sólido, em vez da dissociação em íons na solução.

Considere o seguinte valor de $\Delta_f S^\circ$ para o composto MAPbI_3 , $39,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, com base nesse dado calcule $\Delta_f G^\circ$

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ$$

$$\begin{aligned}\Delta_f G^\circ &= 34,5 - 298(39.5) = \\ &= -11,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Agora calcule $\Delta_f G^\circ$ para o composto PbI_2 e compare com o da perovskita.



$$\Delta_f G^\circ = -RT \ln(k_{eq})$$

$$k_{eq} = k_{ps} \therefore \Delta_f G^\circ = 46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

O grande e positivo $\Delta_f G^\circ$ indica que o PbI_2 sólido é quase insolúvel e, portanto, muito pouco do sólido é dissociado no equilíbrio.