

POTENCIAL QUÍMICO μ

ENERGIA LIVRE DE GIBBS $G(T, P, \text{COMPOSIÇÃO})$

OU $G(T, P, n_i)$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i$$

DEFINE-SE O POTENCIAL QUÍMICO

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

O potencial químico é uma propriedade intensiva definida neste caso como a ENERGIA LIVRE MOLAR PARCIAL DE GIBBS

Assim

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

CONDIÇÃO EQUILÍBRIO E REVERSIBILIDADE

$$\text{A } T, P \text{ CONST } (dG)_{T, P} = 0$$

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0$$

IRREVERSIBILIDADE $dG_{T, P} < 0$

SISTEMA DE COMPONENTE PURO

$$\mu = \left(\frac{G}{n}\right) = \bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \quad d\mu = d\bar{G}$$

PARA UMA SUBST. PURA

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

ASSIM (VARIAS DO POTENCIAL QUIMICO c/ P)

$$d\mu_T = \bar{V}dP$$

SE A SUBST PURA COMPORTA-SE COMO UM

GAS IDEAL $\bar{V} = \frac{RT}{P}$

$$d\mu_T = \frac{RT}{P}dP = RTd\ln P$$

ASSIM: $\mu = \mu^{\circ} + RT \ln(P/p^{\circ})$ $p^{\circ} = 1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$

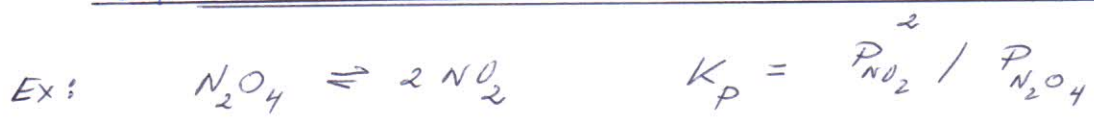
μ° : potencial quimico no estado padrao $P = 1 \text{ atm}$

Para uma mistura de gases c/ comportamento

ideal $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i$

$P_i = P_{\text{pressao}}$
parcial do
componente i

EQUILIBRIO DE REAÇÕES ENTRE GASES (IDEAIS)



caso genérico:



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

LEI DAS MASSAS

REAÇÕES QUÍMICAS

ANALISANDO VIA VARIAÇÕES DO POTENCIAL

QUÍMICO ENTRE PRODUTOS E REAGENTES

$$\Delta \bar{G}_r = (c\mu_c + d\mu_d) - (a\mu_a + b\mu_b)$$

onde $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$

Subst. e arranjando os termos temos

$$\Delta \bar{G}_r = \underbrace{(c\mu_c^\circ + d\mu_d^\circ) - (a\mu_a^\circ + b\mu_b^\circ)}_{\Delta \bar{G}_r^\circ} + (cRT \ln P_c + dRT \ln P_d) - (aRT \ln P_a + bRT \ln P_b)$$

$$\Delta \bar{G}_r = \Delta \bar{G}_r^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$$

← PRESSÕES INICIAIS FORA DO EQUILIBRIO

No equilíbrio

$$\Delta \bar{G}_r = 0$$

Assim

$$\Delta \bar{G}_r^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

pressões de EQUILÍBRIO

$\Delta \bar{G}_r^{\circ} < 0$ REAÇÃO ESPONTÂNEA NO SENTIDO ATRIBUÍDO COM $K > 1$

$\Delta \bar{G}_r^{\circ} > 0$ NÃO ESPONTÂNEA NO SENTIDO ATRIBUÍDO $K < 1$

VARIACÃO DE K_p C/ TEMPERATURA

$$\ln K_p = -\Delta \bar{G}_r^{\circ} / RT \quad \Delta \bar{G}_r^{\circ} = \Delta \bar{H}_r^{\circ} - T \Delta \bar{S}_r^{\circ}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta \bar{G}_r^{\circ}}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d \Delta \bar{G}_r^{\circ}}{dT} \quad ; \quad \frac{d \Delta \bar{G}_r^{\circ}}{dT} = -\Delta \bar{S}_r^{\circ}$$

Assim

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_r^{\circ}}{RT^2}$$

Eq. de van't Hoff

Na forma integrada

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \bar{H}_r^{\circ}(T)}{RT^2} dT$$

Se o intervalo de temperatura é reduzido
no qual ΔH_1° é constante

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \approx \left(\frac{\Delta \bar{H}_1^\circ}{R} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_r^\circ}{RT^2}$$

$\Delta \bar{H}_r^\circ > 0$ (REACÃO ENDOTÉRMICA)

$K_p \uparrow$ SE $T \uparrow$

$\Delta \bar{H}_r^\circ < 0$ (REACÃO EXOTÉRMICA)

$K_p \downarrow$ SE $T \uparrow$

"PRINCÍPIO DE LECHATLIER"