

Dependência de G com a Temperatura

(para reações e mudanças de estado físico)

$$\text{Gibbs-Helmholtz } \left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_p = - \Delta H/T$$

Dependência de G com a Pressão :

- a energia de Gibbs de um sistema sempre aumenta com a pressão à T cte

Como G aumenta quando a pressão do sistema aumenta de P_1 a P_2 ?

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \ln(P_2/P_1)$$

se $P_1=1\text{bar}, 1\text{ atm}$ (estado padrão) então $G_1 = G^\circ$ e $G_2 = G$ com $P_2 = P$

$$G = G^\circ + nRT \ln(P/1\text{ bar})$$

- em qtidades molares (*gás ideal*) G_{molar} depende de T e P { gases

- para V cte (sólidos e líquidos) : $G_2 = G_1 + V \Delta P$

Em transições de fase $\Delta G = 0$

Potencial Químico

- para uma subst. pura a P e T ctes:

$$\mu = G/n \quad (\text{potencial químico coincide com a energia de Gibbs molar})$$

O potencial químico de um gás perfeito, A, na pressão p ,

$$(G/n)_A = (G^\circ/n)_A + RT \ln (p_A / p^\circ), \text{ ou}$$

$$\mu_A = \mu^\circ_A + RT \ln (p_A / p^\circ),$$

$\mu^\circ =$ potencial químico padrão do gás a 1 bar

Gases reais: A fugacidade, f , (tendência a escapar), substitui a pressão p : $\mu_A = \mu^\circ + RT \ln (f / f^\circ)$, (com $f^\circ = 1$)

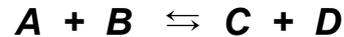
onde $f = \phi p$, $\phi =$ coeficiente de fugacidade (adimensional)

$$\mu_A = \mu^\circ_A + RT \ln (p_A / p^\circ) + RT \ln \phi$$

($RT \ln \phi$ reúne o efeito das forças intermoleculares) e $\phi \rightarrow 1$ qdo $p \rightarrow 0$

$$\ln \phi = \int_p^0 ((Z-1)/p) dp ; Z = \text{fator de compressibilidade}$$

Equilíbrio Químico



$$\text{Quociente da reação: } Q = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\text{Constante de equilíbrio: } K = \frac{[C]_e[D]_e}{[A]_e[B]_e} \text{ (constante de equilíbrio aparente)}$$

$Q < K \rightarrow$ formação de produtos $\rightarrow \Delta G < 0$

$Q = K \rightarrow$ equilíbrio $\rightarrow \Delta G = 0$

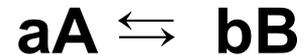
$K > 10^3$: o equilíbrio favorece os produtos ($\sim K > 1$)

$10^{-3} < K < 10^3$: o equilíbrio não favorece nem reagentes ou produtos

$K < 10^{-3}$: o equilíbrio favorece os reagentes ($\sim K < 1$)

Equilíbrio de Gases Perfeitos

para os gases perfeitos, A e B você pode escrever:



$$\mathbf{(G/n)_A = (G^\circ/n)_A + RT \ln (p_A / p^\circ),}$$

**(G/n ~ potencial químico) = μ
(coeficiente angular da curva de G vs n da substância
numa mistura)**

$$\mathbf{(G/n)_B = (G^\circ/n)_B + RT \ln (p_B / p^\circ), \quad P^\circ = 1bar}$$

**onde $\Delta_r G = b(G/n)_B - a(G/n)_A$ e subst as 2 relações
acima :**

$$\mathbf{\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln [(P_B/P^\circ)^b / (P_A/P^\circ)^a]}$$



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[\frac{(P_B/P^\circ)^b}{(P_A/P^\circ)^a} \right] \quad P^\circ = 1\text{bar}$$

simbolizando a razão entre as pressões parciais por Q quociente reacional

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

se nessa reação $\Delta_r G^\circ = G^\circ_{B,m} - G^\circ_{A,m} = \Delta_f G^\circ(B) - \Delta_f G^\circ(A)$

e no equilíbrio, $\Delta_r G = 0$ e $Q = K$, assim

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K \quad \text{ou} \quad -\Delta_r G^\circ = RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{relaciona os dados termodinâmicos} \\ \text{com a constante de equilíbrio, K} \end{array} \right.$$

qto maior K_p mais negativo $\Delta_r G^\circ$

$$K_p = K_c (c^\circ RT/p^\circ)^{\Delta v}$$

para : $\Delta_r G^\circ > 0$, $K < 1$ o equilíbrio favorece os reagentes, $p_A > p_B$

$\Delta_r G^\circ < 0$, $K > 1$ o equilíbrio favorece os produtos, $p_B > p_A$

No equilíbrio vale, $\Delta_r G = 0$ e $Q = K$

responda : A partir desta equação: $RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ$ você pode determinar a constante de equilíbrio padrão, K° ?

Tratamento do equilíbrio químico em solução

- *análogo ao da fase gasosa, com concentrações em molalidade ou molaridade;*



Comportamento ideal usando conc. molar

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln (M_A / M^\circ), \quad \text{idem para B} \quad M^\circ = 1 \text{ Molar}$$

obtendo $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_M$ com $K = (M_B / M^\circ)^b / (M_A / M^\circ)^a$ (cte de equil aparente)

para não equilíbrio: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ (Q=quociente de reação)

para soluções não ideais as concentrações são substituídas pelas atividades, a,

e resulta na cte de equilíbrio termodinâmico, K_a :

$$K_a = a_B^b / a_A^a \quad \text{onde} \quad a = \gamma M$$

lembrar que as atividades de sólidos e líquidos puros nos seus estados-padrão (1bar) são iguais à unidade

Efeito da Temperatura

K_{eq} e T

Para $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$$\ln K = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R} \quad (\text{equação de van't Hoff})$$

$$y = ax + b \quad (\text{equação de uma reta})$$

$a = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$ a um intervalo de T no qual ΔH^\ominus e ΔS^\ominus para a reação são constantes ($\Delta C_p^\ominus \cong 0$)

Lê Chatelier: Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, o equilíbrio tende a se ajustar para minimizar o efeito desta perturbação.

O gráfico de $\ln K$ vs $1/T$ fornece:

O coeficiente angular igual a $-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$ e a intersecção na ordenada $\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$

a) $\Delta_r H^\ominus > 0$ (reta \) **b) $\Delta_r H^\ominus < 0$ (reta /)** **c) $\Delta_r H^\ominus = 0$ (reta —)**
considerar $\Delta_r H^\ominus$ independente de T

Temperaturas diferentes: van't Hoff

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}; \quad \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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

Quando escrevemos,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ ,$$

a constante de equilíbrio termodinâmica pode ser expressa em termos de

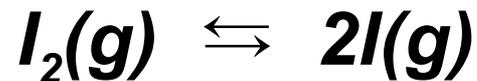
$$K = e^{-\Delta_r H^\circ/RT} e^{\Delta_r S^\circ/R}$$

Onde $\Delta_r H^\circ > 0$ (reação endotérmica) faz com que K diminua, i.é.,

a composição da mistura em equilíbrio numa reação endotérmica possivelmente favorece os reagentes.

No entanto se, $\Delta_r S^\circ > 0$, a composição da mistura em equilíbrio pode favorecer aos produtos, mesmo sendo uma reação endotérmica.

Dadas as constantes de equilíbrio para a dissociação de iodo molecular:



a várias temperaturas,

T/K	872	973	1073	1173
K_p	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-2}$	0,0480

Determine graficamente a variação de entalpia e entropia da reação.

**Mudança de fase envolvendo apenas fases condensadas:
Equação de Clapeyron: $dP/dT = \Delta H/T \Delta V$**

Transições de fase entre uma fase condensada e um gás:

se $V_{\text{gás}} \gg V_{\text{liq}}$ $dP/dT = (\Delta H)P/RT^2$ Clausius-Clapeyron

**para pequenos intervalos de T , $\Delta H \sim \text{cte}$ e $dP/P = (\Delta H/R)dT/T^2$
integrando:**


$$\ln P = (-\Delta H/R)1/T + k \quad \text{e} \quad \ln (P_2/P_1) = (-\Delta_{\text{vap}}H/R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

Obtenha, graficamente, o calor de vaporização para a água a 298K com os dados da tabela:

T/°C	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
P/torr	17,53	18,65	19,83	21,07	22,38	23,76	25,21	26,74	28,35	30,04

- $5,26 \times 10^3 \text{ K}$ e $43,73 \text{ kJmol}^{-1}$