

Dependência de G com a Temperatura

(para reações e mudanças de estado físico)

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

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 $\Delta G = 0$ (pois tem equilíbrio)

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 ,

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

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

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

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

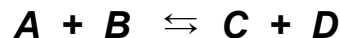
onde $f = \phi p$, $\phi = \text{coeficiente de fugacidade (adimensional)}$

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

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

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

Equilíbrio Químico



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

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

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

$$Q = K \rightarrow \text{equilíbrio} \rightarrow \Delta G = 0$$

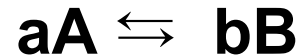
$K > 10^3$: o equilíbrio favorece os produtos ($\sim K > 1$)

$10^{-3} < K < 10^3$: 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:



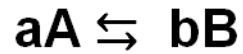
$$(G/n)_A = (G^\circ/n)_A + RT \ln (p_A / p^\circ),$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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 $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ e a intersecção na ordenada $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

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

Temperaturas diferentes: van't Hoff

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

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

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.