TEMA 5 **Equilibri Químic i Electroquímic.**

Equilibri químic en una mescla reactiva

Considerem un sistema tancat constituït per una mescla de diversos compostos que poden reaccionar d'acord amb:

$$aA + bB + \cdots \rightleftharpoons pP + qQ + \cdots$$

L'estequiometria fa que quan la reacció avança les variacions de nombres de mols estan relacionades:

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \cdots = \frac{dn_P}{p} = \frac{dn_Q}{q} = d\xi$$

ξ és el grau d'avanç de la reacció. Escrita la reacció d'esquerra a dreta, els diferencials dn_A, dn_B ... són negatius, mentre que dn_P, dn_Q ... són positius. Evitem signes si considerem els coeficients estequiomètric de l'esquerra (a, b ....) també negatius. Si la reacció va de dreta a esquerra $d\xi$ és negatiu però les igualtats anteriors continuen sent certes.

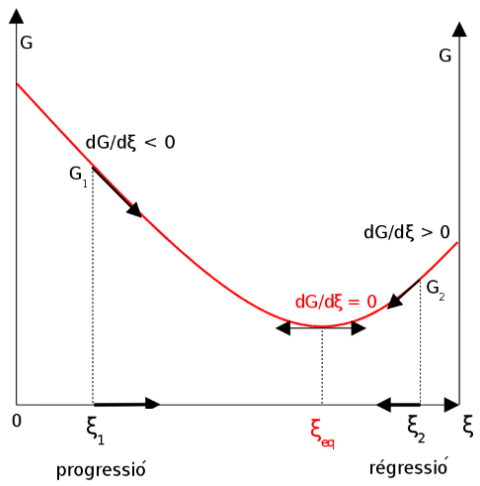
Assumim que la mescla reactiva està a una temperatura T i una pressió P constants. L'entalpia lliure G de la mescla serà una funció de P, T i del nombre de mols de les espècies químiques implicades. La variació de G associada amb el transcurs de la reacció serà:

$$dG = -S\,dT + VdP + \sum_i \mu_i\, dn_i$$

A P i T constants, tenint en compte el grau d'avanç, $dG_{P,T} = \sum_i \mu_i\, \nu_i\, d\xi$. Per tant,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_i \mu_i\, \nu_i = \Delta G_{P,T}$$

$\Delta G_{P,T}$ és l'increment entalpia lliure de la reacció. La derivada $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ representa la rapidesa de canvi de l'entalpia lliure G de la mescla reactiva respecte del grau d'avanç de la reacció.



Si la derivada és positiva, el transcurs de la reacció en el sentit d'esquerra a dreta implica un creixement de G amb el grau d'avanç. D'esquerra a dreta, per tant, la reacció no serà espontània, serà forçada.

Si la derivada és negativa, G disminueix amb el grau d'avanç (és a dir, a mesura que la reacció avança d'esquerra a dreta). Per tant, en aquest sentit, la reacció és espontània i avançarà fins assolir l'estat d'equilibri químic, és a dir fins a trobar el mínim d'entalpia lliure, on la derivada se farà zero i per tant també se fa zero l'increment entalpia lliure de la reacció $\Delta G = 0$.

A l'estat d'equilibri: $\sum_i \nu_i\, \mu_{i,eq} = 0$. Aleshores, substituint el potencial químic en termes d'activitats, $\mu_i = \mu_i^0 + RT\, Ln\, a_i$ trobem:

$$0 = \sum_i \nu_i\, \mu_{i,eq} = \sum_i \nu_i\, \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i\, Ln\, a_{i,eq} = \Delta G^0 + RT \sum_i Ln\, a_{i,eq}^{\nu_i} = \Delta G^0 + RT\, Ln \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

Anomenem constant d'equilibri K al productori que hem obtingut (activitats d'equilibri dels compostos de la dreta elevats als seus respectius coeficients estequiomètrics dividides per les activitats d'equilibri dels compostos de l'esquerra també elevats als seus coeficients estequiomètrics.

Hem trobat doncs que : $0 = \Delta G^0 + RT\ Ln\ K$, o equivalentment:

$$\boxed{K = \exp\left(-\Delta G^0/RT\right)}$$

La constant d'equilibri és una quantitat adimensional atès que les activitats són magnituds adimensionals. Anomenar-la constant d'equilibri deriva del fet que, a una pressió i temperatura determinades, K és independent de la composició del sistema reactiu. L'expressió obtinguda, $\Delta G^0 = -RT\ Ln\ K$ és vàlida independentment que la reacció tingui lloc en una o diverses fases simultàniament. *Cal tindre molt present que les activitats que apareixen en K són sempre les corresponents a l'estat d'equilibri*.

Si no estem en el punt d'equilibri, aleshores,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta G_{P,T} = \sum_i \mu_i\, \nu_i \neq 0$$

Substituint el potencial químic en termes d'activitats, $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ Ln\ a_i$, on ara les activitats *no són les d'equilibri*, amb $\Delta G^0 = -RT\ Ln\ K$, trobem:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT\ Ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta G^0 + RT\ Ln\, J_a = RT\ Ln\ \frac{J_a}{K}$$

on J_a té la mateixa forma que K, però les seues activitats *no són les de l'equilibri*.

L'expressió que hem deduït $\Delta G_{P,T} = RT\ Ln\ (J_a/K)$ és molt útil per predir el sentit espontani d'evolució d'un sistema reactiu quan es troba en unes condicions que no són les d'equilibri:

- Si $J_a < K$, $\rightarrow Ln\ \left(\frac{J_a}{K}\right) < 0 \rightarrow \Delta G < 0$. Per tant la reacció és espontània de reactius (esquerra) a productes (dreta).
- Si $J_a > K$, $\rightarrow Ln\ \left(\frac{J_a}{K}\right) > 0 \rightarrow \Delta G > 0$. Aleshores, la reacció és forçada de reactius (esquerra) a productes (dreta), i per tant espontània en sentit contrari.
- Si $J_a = K$, $\rightarrow Ln\ \left(\frac{J_a}{K}\right) = 0 \rightarrow \Delta G = 0$. La situació de partida és la de l'equilibri i, per tant, no hi ha evolució en el sistema reactiu.

Dependència de la constant d'equilibri amb la temperatura

De la definició de constant d'equilibri, $K = \exp\left(-\Delta G^0/RT\right)$, és immediat dir que:

$$\left(\frac{\partial Ln\ K}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R}\left(\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T}\right)_P$$

Amb l'equació de Gibbs-Helmholtz, $\Delta H = -T^2\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P$, deduïda al tema anterior, tenim:

$$\left(\frac{\partial Ln\ K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

ΔH^0 és l'increment d'entalpia de la reacció quan totes les espècies químiques es troben als seus respectius estats de referència. Aquesta equació es coneix amb el nom d'equació de la *isòbara de Van't Hoff*.

Si totes les espècies químiques participants a la reacció estan en fase gasosa, K no dependria de P. Aleshores, la derivada parcial de K seria la seua derivada total $dLn\ K/dT$. Si en la reacció intervenen fases condensades, dir açò no seria rigorosament cert, encara que la influència de P sobre K és molt petita. De manera que, excepte si cerquen una precisió extrema, sempre podem assumir l'aproximació a l'equació de la isòbara de Van't Hoff:

$$\boxed{\frac{dLn\ K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}}$$

La isòbara de Van't Hoff permet, per integració, trobar la constant d'equilibri a diferents temperatures. Si en el rang de temperatures l'increment d'entalpia de la reacció és aproximadament contant, aleshores,

$$\int_{T_0}^{T} dLn\ K = \frac{\Delta H^0}{R}\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T^2} \rightarrow LnK_T = LnK_{T_0} + \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

Si les capacitats calorífiques c_p no són aproximadament constant, aleshores, tampoc ho és ΔH^0 (recordem que $dH_{i,P} = c_{i,p}\ dT$). En tal cas, cal trobar ΔH^0 com una funció de la temperatura[1], $\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \Delta c_p\ dT$, incloure aquesta funció en la isòbara de Van't Hoff i integrar.

Equilibri químic en una mescla de gasos ideals

En una mescla reactiva del gasos ideals, el potencial químic és $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ Ln\ p_i/p_0$, és a dir, el potencial de referència és únicament funció de la temperatura i l'activitat és la pressió parcial en atmosferes (generalment s'assumeix $p_0 = 1\ at.$). Per tant, ΔG^0 és únicament funció de la temperatura i la contant d'equilibri ve en funció de les pressions parcials en atmosferes, $K = K_P(T)$.[2] Si explicitem K_P i tenim en compte la llei de Dalton, $p_i = x_i\ P$,:

$$K_P = \prod_i p_i^{\nu_i} = x_1^{\nu_1} \dots x_q^{\nu_q} P^{\nu_1} \dots P^{\nu_q} = P^{\Delta\nu}\prod_i x_i^{\nu_i} = K_x\ P^{\Delta\nu}$$

on K_x és la constant d'equilibri en termes de fraccions molars.

També, de la llei de gasos ideals, $p_i = n_i\ RT/V = c_i\ RT$. Per tant, també:

$$K_P = \prod_i p_i^{\nu_i} = c_1^{\nu_1} \dots c_q^{\nu_q} (RT)^{\nu_1} \dots (RT)^{\nu_q} = (RT)^{\Delta\nu}\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

on K_c és la constant d'equilibri en termes de concentracions molars.

Equilibri químic en una mescla de gasos reals

En una mescla reactiva del gasos reals, el potencial químic és $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ Ln\ a_i$, on l'activitat a_i és la fugacitat: $a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$ (amb $f_i^0 = 1\ at.$), i la constant d'equilibri ve expressada com una funció de les fugacitats (en lloc de les pressions parcials com en el cas ideal): $K_f = \prod_i f_i^{\nu_i}$. Per calcular les fugacitats acudim a la regla de Lewis i Randall, que com indicàvem al tema anterior, aproxima les fugacitats en la forma: $f_i = x_i\ f_i^{\bullet}$, on $f_i^{\bullet}$ és la fugacitat del component i pur a igual pressió i temperatura que la mescla reactiva (P), és a dir: $f_i^{\bullet} = \gamma_i\ P$, on γ_i és el <u>coeficient de fugacitat del</u> <u>gas i **pur** a la T i P de la mescla reactiva</u>. Per tant, $f_i = x_i\ f_i^{\bullet} = x_i\ \gamma_i\ P = \gamma_i\ p_i$, aleshores,

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma$$

[1] Des de $dH_{i,P} = c_{i,p}\ dT$ i l'estequiometria de la reacció tenim que: $d\Delta H_P = \Delta c_p\ dT$, que per integració dóna lloc a l'equació escrita en el text principal.

[2] El comportament ideal en la reacció $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ implica $a_{CO_2} = p_{CO_2}, a_{O_2} = p_{O_2}, a_C = 1$, ($p^0 = 1\ at.$ i el sòlid pur és l'estat de referència $a = 1$). Per tant, $K = a_{CO_2}/(a_C a_{O_2}) = K_p = p_{CO_2}/p_{O_2}$.

on K_γ té la forma de la constant d'equilibri però amb <u>els coeficients de fugacitat dels components i **purs**</u> a la T i P de la mescla reactiva en lloc de fugacitats, els quals se determinen generalment a partir del diagrama de coeficients de fugacitat.

Efecte de P i T sobre la posició d'equilibri. Principi de Le Chatelier

En aquesta secció veurem com afecta una variació de T o de P al valor de equilibri del grau d'avanç (ξ_{eq}) d'una reacció. Per tant, hem de determinar el signe de les derivades parcials. Escrivim la variació de l'entalpia lliure de la reacció:

$$dG = -S\,dT + VdP + \Delta G\,d\xi \rightarrow \Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{TP}$$

Per tant, la diferencial de ΔG serà:[3]

$$d\Delta G = -\Delta S\,dT + \Delta VdP + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{TP} d\xi = -\frac{\Delta H}{T}dT + \Delta VdP + G''\,d\xi$$

On hem tingut en compte que $\Delta H_P = T\Delta S$.

En una evolució infinitesimal que manté l'equilibri $d(\Delta G) = 0$, per tant,[4]

$$d\xi = \frac{\Delta H}{G''\,T}\,dT - \frac{\Delta V}{G''}dP$$

Com que en l'equilibri G és mínima, la seua curvatura és positiva, $G'' > 0$. Tanmateix, des de l'equació anterior:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{G''\,T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{G''}$$

Per tant,

- Si $\Delta H > 0$ (reacció endotèrmica), $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P > 0$, i.e. Si $T \uparrow$ també $\xi \uparrow$
- Si $\Delta H < 0$ (reacció exotèrmica), $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P < 0$, i.e. Si $T \uparrow$ aleshores $\xi \downarrow$
- Si $\Delta V > 0$ (reacció en que creix V), $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T < 0$, i.e. Si $P \uparrow$ aleshores $\xi \downarrow$
- Si $\Delta V < 0$ (reacció en que minva de V), $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T > 0$, i.e. Si $P \uparrow$ també $\xi \uparrow$

Equilibri Electroquímic: Piles galvàniques o piles electroquímiques

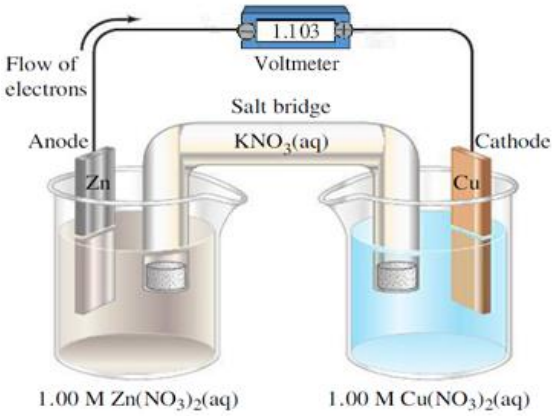
Entre els diferents tipus de reaccions que s'estudien en el cursos bàsics de química, reaccions àcid-base, reaccions de precipitació, de formació de complexos, etc., hi ha les reaccions redox o d'oxidació-reducció. Les reaccions redox són aquelles reaccions químiques on hi ha un bescanvi d'electrons entre els àtoms o molècules involucrats, bescanvi que es tradueix en una alteració de l'estat d'oxidació dels reactius. El reactiu que cedeix electrons experimenta una oxidació, és a dir incrementa el seu estat d'oxidació, mentre que aquell que els rep experimenta una reducció, és a dir disminueix el seu estat d'oxidació. Aquesta cessió d'electrons s'aprofita per establir dispositius que converteixen l'energia alliberada en un procés redox en energia elèctrica.

---

[3] ΔG representa la variació de G de reacció a unes P, T determinades. Potser seria més correcte escriure $d\Delta G_{PT} = -\Delta S_{PT}\,dT + \Delta V_{PT}dP + G''_{PT}\,d\xi$. Per això podem substituir $\Delta H_{PT} = T\Delta S_{PT}$.

[4] Quan escrivim $d\Delta G = 0$ vol dir que és movem des d'un punt d'equilibri on ΔG=0 fins un altre punt d'equilibri on també ΔG=0, cosa que implica variacions coordinades de T, P i ξ. Variacions no coordinades, com per exemple $dT = dP = 0$ i $d\xi \neq 0$ porta el sistema fora de l'equilibri on $\Delta G \neq 0$ i per això, en aquest cas "no coordinat", resulta $d\Delta G \neq 0$.

Aquests dispositius s'anomenen cel·les galvàniques o cel·les electroquímiques (o simplement piles). En una pila els processos d'oxidació i reducció tenen lloc en compartiments separats, units només per un fil conductor.



No entrarem a descriure els elements de la pila per ser ben coneguts de cursos anteriors. Coneguda la pila, la identifiquem amb un sistema termodinàmic que pot generar (o rebre) treball elèctric i que generalment treballa a atmosfera oberta, és a dir en condicions de temperatura T_0 i pressió P_0 exteriors constants. Ens convé fixar-nos doncs en l'entalpia lliure G perquè presenta temperatura i volum de variables naturals.

Podem escriure la diferencial de l'entalpia lliure:[5]

$$dG = -SdT + VdP - d'W_{\text{útil}} + \sum_i \mu_i \, dn_i$$

En un procés reversible a temperatura i pressió constants, $dG_{TP} = 0$, per tant, en aquest procés reversible:

$$d'W_{\text{útil}} = \sum_i \mu_i \, dn_i$$

Considerem una pila amb el circuit obert. Per tant en els compartiments separats o semi-piles hi ha equilibri a temperatura i pressió constants. Anomenem E a la diferencia de potencial elèctric entre els terminals de la pila.

Tanquem el circuit un temps diferencial que permet el transit d'una càrrega infinitesimal $dq = -Fdn$, on $-F = -1.602 \cdot 10^{-19} C \cdot 6.022 \cdot 10^{23} molec/mol = 96485\ C/mol$, és la càrrega (negativa) d'un mol d'electrons i dn el nombre de mols d'electrons que han transitat. Considerem que aquesta petita fluctuació de càrrega no trenca l'equilibri en les semi-piles. Aleshores tenim:

$$\sum_i \mu_i \, dn_i = \left(\sum_i \mu_i \, \nu_i \right) d\xi = \Delta G_{TP} \, d\xi = d'W_{\text{útil}} = -dn \, FE$$

On ν_i són els coeficients estequiomètrics de la reacció redox implicada. Tanmateix, $\frac{dn}{d\xi} = n$ és el nombre d'electrons implicats en la semi-reacció d'oxidació (igual al nombre d'electrons implicats en la semi-reacció de reducció). Per tant, des de $\Delta G_{TP} \, d\xi = -dn \, FE$ tenim:

$$\Delta G_{TP} = \sum_i \mu_i \, \nu_i = -\frac{dn}{d\xi} FE = -nFE = W_{\text{útil}}$$

És a dir, el treball elèctric realitzat per la pila s'extrau de la disminució de la seua entalpia lliure. Aquesta expressió també ens diu que el potencial elèctric E de la pila ve determinat pel valor dels potencials químics μ_i dels reactius i productes en els estats que se troben en eixe moment en les corresponents semi-piles.

[5] La variació d'energia interna és: $dU = d'Q - d'W + \sum_i \mu_i \, dn_i = TdS - (PdV + d'W_{\text{útil}}) + \sum_i \mu_i \, dn_i$. Des de $G = U - TS + PV$, trobem $dG = -SdT + VdP - d'W_{\text{útil}} + \sum_i \mu_i \, dn_i$.

Si escrivim el potencial químic, $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ Ln\ a_i$, l'equació anterior queda:

$$\Delta G_{TP} = \sum_i \mu_i\, \nu_i = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + \sum_i \nu_i\, RT\ Ln\ a_i\ = \Delta G_{TP}^0 + RT\ Ln\ J_a = -nFE$$

on J_a te la mateixa forma que la constant d'equilibri, però amb les activitats dels compartiments separats o semi-piles en el moment que la diferencia de potencial entre bornes és E.

Si tots els reactius en les dues semi-piles estan en els respectius estats de referencia, aleshores, les activitats són la unitat, $a_i = 1$, per tant $J_a = 1$, $\Delta G_{TP} = \Delta G_{TP}^0$ i anomenem E^0 a la diferencia de potencial entre els bornes de la bateria quan totes les activitats són la unitat. Podem escriure doncs,

$$\Delta G_{TP} = -nFE^0 + RT\ Ln\ J_a = -nFE \rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ Ln\ J_a$$

En una reacció $\alpha_{ox}A_{ox} + \beta_{red}B_{red} \rightleftharpoons \alpha_{red}A_{red} + \beta_{ox}B_{ox}$, $J_a = \frac{a_{A_{red}}^{\alpha_{red}}\, a_{B_{ox}}^{\beta_{ox}}}{a_{A_{ox}}^{\alpha_{ox}}\, a_{B_{red}}^{\beta_{red}}}$, per tant escrivim:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ Ln\ \frac{a_{A_{red}}^{\alpha_{red}}}{a_{A_{ox}}^{\alpha_{ox}}} - \frac{RT}{nF}\ Ln \frac{a_{B_{ox}}^{\beta_{ox}}}{a_{B_{red}}^{\beta_{red}}}$$

Si escrivim $E = E_A - E_B$, i.e., d'una manera arbitrària, escrivim la diferència de potencial com la resta entre el potencial d'una semi-pila menys el de l'altra (i per tant $E^0 = E_A^0 - E_B^0$) tenim:[6]

$$E_A - E_B = \left(E_A^0 + \frac{RT}{nF}\ Ln \frac{a_{A_{ox}}^{\alpha_{ox}}}{a_{A_{red}}^{\alpha_{red}}}\right) - \left(E_B^0 + \frac{RT}{nF}\ Ln \frac{a_{B_{ox}}^{\beta_{ox}}}{a_{B_{red}}^{\beta_{red}}}\right)$$

En altres paraules, per a cada semi-pila, el potencial de l'elèctrode és: $E_i = E_i^0 + \frac{RT}{nF}\ Ln \frac{ox}{red}$, que és coneguda com <u>*equació de Nernst*</u>.[7]

L'únic problema d'aquesta equació és la indefinició del origen de potencials, cosa que se resol assignat aquest origen. Per conveni, el potencial de la semi-pila d'hidrogen a la pressió $p_{H_2} = 1\ at.$ i $T = 298K$ és la unitat, cosa que permet construir les taules de potencial d'elèctrode en condicions estàndard.

Quan la pila s'esgota (diferència de potencial zero en bornes) és que ha assolit l'equilibri, és a dir, J_a adquireix les activitats d'equilibri transformant-se en K_a:

$$E^0 = \frac{RT}{nF}\ Ln\ K_a \Rightarrow K_a = e^{nFE^0/RT}$$

amb $E^0 = E_A^0 - E_B^0$.

---

[6] De la forma que hem escrit la reacció el reactiu A se redueix, cosa que vol dir que apleguen electrons a la semi-pila on tenim el reactiu A, la qual presenta un potencial E_A. Com les càrregues positives van espontàniament de major a menor potencial, mentre que les negatives van de menor a major potencial, i els electrons tenen càrrega negativa, concloem que $E_A > E_B$, és a dir A_{ox} del parell A_{ox}/A_{red} amb major potencial oxida B_{red} del parell B_{ox}/B_{red} amb menor potencial generant B_{ox}, reduint-se ell a A_{red}.

[7] Notem que el potencial que hem definit fa referència a la reacció escrita en sentit de reducció. Per això s'anomena potencial de reducció. Aquesta definició és coherent amb el criteri de signes emprat per al treball en aquests apunts. Si canviem el criteri de signes per al treball, la mateixa demostració dóna lloc a potencials escrits en sentit d'oxidació, que són els mateixos que els de reducció canviats de signe i s'anomenen potencials d'oxidació de Latimer.