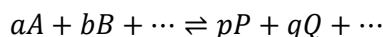


## TEMA 5

## 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:



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

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

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

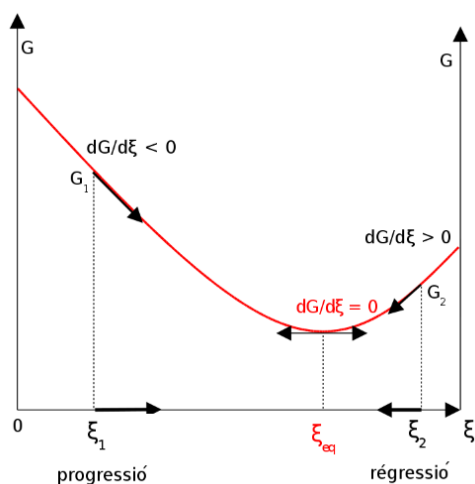
Assumim que la mescla reactiva està a una temperatura  $T$  i una pressió  $P$  constants. L'entalpia lliure  $G$  de la mescla serà una funció de  $P, T$  i del nombre de mols de les espècies químiques implicades. La variació de  $G$  associada amb el transcurs de la reacció serà:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

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 :  $0 = \Delta G^0 + RT \text{Ln } K$ , o equivalentment:

$$K = \exp(-\Delta G^0/RT)$$

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,  $\Delta G^0 = -RT \text{Ln } K$  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,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \text{Ln } a_i$ , on ara les activitats no són les d'equilibri, amb  $\Delta G^0 = -RT \text{Ln } K$ , trobem:

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

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

L'expressió que hem deduït  $\Delta G_{P,T} = RT \text{Ln} (J_a/K)$  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  $J_a < K$ ,  $\rightarrow \text{Ln} \left(\frac{J_a}{K}\right) < 0 \rightarrow \Delta G < 0$ . Per tant la reacció és espontània de reactius (esquerra) a productes (dreta).
- Si  $J_a > K$ ,  $\rightarrow \text{Ln} \left(\frac{J_a}{K}\right) > 0 \rightarrow \Delta G > 0$ . Aleshores, la reacció és forçada de reactius (esquerra) a productes (dreta), i per tant espontània en sentit contrari.
- Si  $J_a = K$ ,  $\rightarrow \text{Ln} \left(\frac{J_a}{K}\right) = 0 \rightarrow \Delta G = 0$ . 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,  $K = \exp(-\Delta G^0/RT)$ , és immediat dir que:

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

Amb l'equació de Gibbs-Helmholtz,  $\Delta H = -T^2 \left(\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T}\right)_P$ , deduïda al tema anterior, tenim:

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

$\Delta H^0$  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  $d \ln K / dT$ . 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:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

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 constant, aleshores,

$$\int_{T_0}^T d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \rightarrow \ln K_T = \ln K_{T_0} + \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Si les capacitats calorífiques  $c_p$  no són aproximadament constant, aleshores, tampoc ho és  $\Delta H^0$  (recordem que  $dH_{i,p} = c_{i,p} dT$ ). En tal cas, cal trobar  $\Delta H^0$  com una funció de la temperatura<sup>1</sup>,  $\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT$ , 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  $p_0 = 1 \text{ at.}$ ). Per tant,  $\Delta G^0$  és únicament funció de la temperatura i la constant d'equilibri ve en funció de les pressions parcials en atmosferes,  $K = K_p(T)$ .<sup>2</sup> Si explicitem  $K_p$  i tenim en compte la llei de Dalton,  $p_i = x_i P$ ,

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = x_1^{v_1} \dots x_q^{v_q} P^{v_1} \dots P^{v_q} = P^{\Delta v} \prod_i x_i^{v_i} = K_x P^{\Delta v}$$

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:

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = c_1^{v_1} \dots c_q^{v_q} (RT)^{v_1} \dots (RT)^{v_q} = (RT)^{\Delta v} \prod_i c_i^{v_i} = K_c (RT)^{\Delta v}$$

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  $f_i^0 = 1 \text{ at.}$ ), i la constant d'equilibri ve expressada com una funció de les fugacitats (en lloc de les pressions parcials com en el cas ideal):  $K_f = \prod_i f_i^{v_i}$ . Per calcular les fugacitats acudim a la regla de Lewis i Randall, que com indicàvem al tema anterior, aproxima les fugacitats en la forma:  $f_i = x_i f_i^*$ , on  $f_i^*$  és la fugacitat del component  $i$  pur a igual pressió i temperatura que la mescla reactiva ( $P$ ), és a dir:  $f_i^* = \gamma_i P$ , on  $\gamma_i$  és el coeficient de fugacitat del gas  $i$  pur a la  $T$  i  $P$  de la mescla reactiva. Per tant,  $f_i = x_i f_i^* = x_i \gamma_i P = \gamma_i p_i$ , aleshores,

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

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> El comportament ideal en la reacció  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$  implica  $a_{CO_2} = p_{CO_2}$ ,  $a_{O_2} = p_{O_2}$ ,  $a_C = 1$ , ( $p^0 = 1 \text{ at.}$  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  $K_\gamma$  té la forma de la constant d'equilibri però amb els coeficients de fugacitat dels components  $i$  purs 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 ( $\xi_{eq}$ ) d'una reacció. Per tant, hem de determinar el signe de les derivades parcials. Escrivim la variació de l'entalpia lliure de la reacció:

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

Per tant, la diferencial de  $\Delta G$  serà:<sup>3</sup>

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

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,<sup>4</sup>

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

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

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

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  $\xi \uparrow$

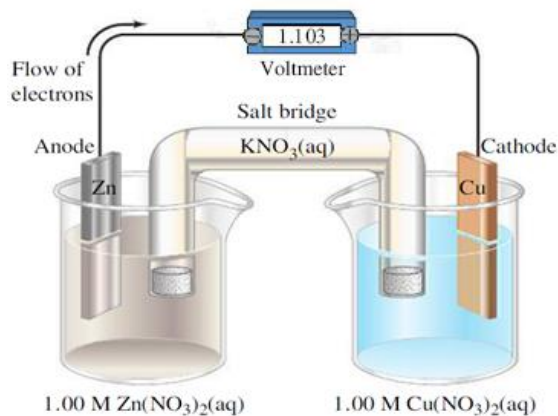
### Equilibri Electroquímic: Piles galvàniques o piles electroquímiques

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.

<sup>3</sup>  $\Delta G$  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  $\Delta H_{PT} = T\Delta S_{PT}$ .

<sup>4</sup> Quan escrivim  $d\Delta G = 0$  vol dir que és movem des d'un punt d'equilibri on  $\Delta G=0$  fins un altre punt d'equilibri on també  $\Delta G=0$ , cosa que implica variacions coordinades de  $T, P$  i  $\xi$ . 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.

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 diferència de potencial elèctric entre els terminals de la pila.

Tanquem el circuit un temps diferencial que permet el transit irreversible d'una càrrega infinitesimal  $dq = -Fdn$ , on  $-F = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{C} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{molec/mol} = 96485 \text{C/mol}$ , és la càrrega (negativa) d'un mol d'electrons i  $dn$  el nombre de mols d'electrons que han transitat. Considerem que, després d'aquesta fluctuació diferencial de càrrega, se restableix ràpidament l'equilibri en les semi-piles. Aquest és un procés típicament irreversible entre dos estat en equilibri, en el que la variació de l'entalpia lliure disminueix. Estaríem en un punt a l'esquerra del mínim, en la primera figura del tema, on el pendent de l'entalpia lliure  $G_{TP}(\xi)$  és menor que zero,  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} < 0$  i per tant,

$$dG_{TP} = \sum_i \mu_i dn_i = \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi = \Delta G_{TP} d\xi < 0$$

Aleshores, connectem el sistema a un dispositiu extern que envia la mateixa càrrega  $dq = -Fdn$  contra la diferència de potencial  $E$ , realitzant així un treball  $d'W = -dq E$  sobre el sistema, que origina una contra-circulació de càrrega, la qual restableix l'equilibri inicial.<sup>5</sup>

Si anomenem  $n$  al nombre d'electrons implicats en la semi-reacció d'oxidació (igual al nombre d'electrons implicats en la semi-reacció de reducció) aleshores, el nombre diferencial de mols que han circulat és  $dn = n d\xi$  i el treball del dispositiu extern és  $d'W = nFE d\xi$ .

Per tant, en sumar al sistema el treball  $d'W$  compensem la disminució  $dG_{TP}$  d'energia lliure i restablim l'equilibri sostingut original:

$$\Delta G_{TP} d\xi + nFE d\xi = 0 \rightarrow \Delta G_{TP} = -nFE$$

En altres paraules, si en lloc de curtcircuitar la pila, la connectem a un circuit elèctric, el treball elèctric màxim (és a dir, en equilibri o reversible) realitzat per la pila s'extrau de la disminució de la seua entalpia lliure.<sup>6</sup> Aquesta expressió també ens diu que el potencial elèctric  $E$  de la pila ve determinat pel valor dels potencials químics  $\mu_i$  dels reactius i productes en els estats que se

<sup>5</sup> El dispositiu extern realitza treball, per tant aquest treball és positiu, en enviar una càrrega negativa  $dq$  des del born positiu de potencial  $E$  al negatiu de potencial zero. Per tant  $d'W = dq(0 - E) = -dq E$ .

<sup>6</sup> Una forma alternativa d'aplegar a  $\Delta G_{TP} = -nFE$  ve desenvolupada a l'apèndix.

troben en eixe moment en les corresponents semi-piles. Si explicitem la fórmula dels potencials químics,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ , 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, si anomenem  $E^0$  a la diferencia de potencial entre els bornes de la bateria quan totes les activitats són la unitat, podem escriure,

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

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:<sup>7</sup>

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

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 equació de Nernst.<sup>8</sup> L'únic problema d'aquesta equació és la indefinició del origen de potencials, cosa que se resol assignant aquest origen. Per conveni, el potencial de la semi-pila d'hidrogen a la pressió  $p_{H_2} = 1 \text{ at.}$  i temperatura  $T = 298K$  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  $E^0 = E_A^0 - E_B^0$ .

<sup>7</sup> 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  $A_{red}$ .

<sup>8</sup> 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 dona 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.

## Apèndix 1:

Una forma alternativa d'aplegar a  $\Delta G_{PT} = -nFE$  és considerar la pila com un sistema tancat a volum constant que bescanvia calor i treball elèctric amb els voltants de manera reversible, a pressió i temperatura constants. Aleshores, el primer principi estableix:  $\Delta U = Q - W_{elèctric}$ .

Com el procés és reversible a temperatura constant,  $Q = T\Delta S$ .

Des de  $H = U + PV$ , com no hi ha variació de pressió i volum, aleshores  $\Delta H = \Delta U$ .

Des de  $G = H - TS$ , com la temperatura és constant, tenim  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Amb tot, (recordem que P i T són constants):  $\Delta G = -W_{elèctric}$

Com el sistema realitza el treball, aquest ha de ser positiu, per tant,  $W_{elèctric} = nFE$ , on  $n$  és el nombre d'electrons que transiten entre els borns de la pila,  $F = 96.485 C$  el valor absolut de la càrrega d'un mol d'electrons i  $E$  la diferència de potencial (positiva) entre els borns de la pila. Per tant trobem que:

$$\Delta G_{PT} = -nFE$$

Apleguem al mateix resultat per aquesta pila reversible (sistema tancat a P i T constants) amb el principi extremal de l'entalpia lliure:  $dG_{PT} \leq d'W_{útil}$ .<sup>9</sup> Com considerem piles reversibles, tota la disminució d'entalpia lliure s'ha invertit en realitzar treball elèctric:  $-\sum_i \mu_i \nu_i d\xi = nFE d\xi$ .<sup>10</sup> Per tant,  $(\Delta G_{PT} + nFE)d\xi = 0 \rightarrow \Delta G_{PT} = -nFE$ .

## Apèndix 2 : Sistemes tancats de composició variable

Encara que la termodinàmica pot estudiar sistemes oberts amb transferència de matèria als/des dels voltants, molt sovint se considera simultàniament el sistema i els voltants amb qui bescanvia matèria, de manera que el sistema global és tancat però de composició variable, cosa que simplifica la formulació termodinàmica. Entre el sistemes tancats de composició variable tenen especial interès els sistemes al si dels quals pot transcórrer una reacció química.

Tot i que l'energia interna del sistema global és funció de la composició  $U(S, V, n_1, n_2 \dots n_i)$ , el seu balanç energètic amb la resta de l'univers sols inclou calor i treball:  $dU = d'Q - d'W$ , independentment del caràcter reversible o irreversible del procés, és a dir, independentment que en tot moment es manté l'equilibri o no. Per tant, per aquest sistema global tancat apliquen els principis variacionals de sistemes tancats:  $\Delta U_{SV} \leq 0$ ,  $\Delta H_{SP} \leq 0$ ,  $\Delta F_{SV} \leq 0$ ,  $\Delta G_{PT} \leq 0$ .

Des dels voltants d'aquest tipus de sistema (i.e., des de la resta de l'univers) no se pot doncs observar el terme de treball químic.<sup>11</sup> On fa cap aquest treball?

Fem una primera aproximació al problema considerant un sistema tancat format per dos subsistemes A i B separats per un paret diatèrmica i mòbil, de manera que les úniques variables diferents en A i B siguin les de composició (i per tant també seran diferents els potencials químics encara que la pressió i la temperatures siguin iguals).

<sup>9</sup> Detalls al final de l'apèndix 2.

<sup>10</sup> El treball realitzat pel sistema (positiu) és igual, excepte el signe, a la disminució d'entalpia lliure.

<sup>11</sup> S'anomena treball químic a la variació d'energia interna conseqüència de la transferència de matèria o del canvi de composició. Des de  $U(S, V, n_1, n_2 \dots n_i)$  tenim que  $U = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$ . El treball químic és doncs:  $d'W_Q = -\sum \mu_i dn_i$ .

Considerem que el sistema no bescanvie calor ni treball mecànic amb els voltants (és a dir que de facto se comporta com un sistema aïllat). Imaginem que a través d'un porus de la paret es fa una transferència instantània irreversible de  $dn_i$  mols del component  $i$  des d'A fins a B (per tant implícitament assumim que  $\mu_A > \mu_B$ ). Tot seguit tapem el forat i es restableix l'equilibri.

L'aplicació del primer principi a aquest procés irreversible és:  $dU = d'Q - d'W = 0 - 0 = 0$ . Tanmateix,  $dU = dU_A + dU_B$ , de manera que en ser sempre iguals les temperatures i pressions dels dos subsistemes<sup>12</sup>, tenim:  $dU_A = TdS_A - PdV_A + \mu_A dn_A$ ,  $dU_B = TdS_B - PdV_B + \mu_B dn_B$ , amb  $dn_B = dn = -dn_A > 0$ . Aleshores, en ser el volum total també constant,  $dV_B = -dV_A$  i, per tant:  $PdV_A + PdV_B = 0$ . En conseqüència, des de  $dU = 0$  tenim que:

$$T(dS_A + dS_B) + (\mu_B - \mu_A)dn = 0 \rightarrow dS = -\frac{\mu_B - \mu_A}{T}dn > 0$$

Si el procés és una reacció química en fase homogènia, tindriem igualment  $dU = 0$  i anàlogament,  $dU = TdS + (\sum \mu_i \nu_i)d\xi = TdS + \Delta G d\xi = 0 \rightarrow dS = -\frac{\Delta G}{T}d\xi > 0$ .

En els dos casos veiem que el treball químic desapareix fent créixer l'entropia. En els dos exemples tenim un procés irreversible d'un sistema tancat amb canvi zero de treball i calor amb els voltants i per tant  $\Delta U = 0$ , tot i que hi ha canvi de composició. Tanmateix, en ser un procés irreversible a energia interna i volum constant, el principi extremal d'entropia diu  $\Delta S_{UV} > 0$ , on l'entropia creix a costa del treball químic  $W_Q$ , tal que:  $T\Delta S - W_Q = \Delta U = 0$ .

Els processos més comuns són però a atmosfera oberta. Si considerem ara que la reacció química irreversible ocorre en un flascó a pressió i temperatura constant, tindrem que necessàriament  $dG_{PT} < 0$ . També, des de  $G = U - TS + PV$ , a pressió i temperatura constant,  $dG_{PT} = dU - TdS + PdV$ .

Com en tot moment la pressió del sistema i voltants és la mateixa, hi ha equilibri mecànic i, d'haver canvi de volum, el treball que se realitza és doncs treball en equilibri. Per aquest motiu, en aquest procés irreversible,  $d'W = PdV$ . Aleshores,  $dU = d'Q_{irr} - PdV$  i, en conseqüència,  $dG_{PT} = dU - TdS + PdV = d'Q_{irr} - TdS$ . Independentment, des de  $G = \sum \mu_i \nu_i$  també trobem que  $dG_{PT} = \Delta G_{PT} d\xi < 0$ . Per tant:

$$d'Q_{irr} = dG_{PT} + TdS = \Delta G_{PT} d\xi + TdS \rightarrow dS = \frac{d'Q_{irr}}{T} - \frac{\Delta G}{T}d\xi.$$

De nou trobem que el treball químic, que desapareix en la formulació del principi extremal,  $dG_{PT} < 0$ , és el que permet canviar desigualtats per igualtats, contribuint al creixement de l'entropia.

Si considerem que el sistema és tancat i la reacció reversible (equilibri indiferent), controlable amb variacions de pressió i volum (i.e., afegint/eliminant calor i treball) i, a més, considerem volum constant (i.e. treball nul), aleshores  $dU = d'Q_r$  però també (vist des de dins del sistema)  $dU = TdS + (\sum \mu_i \nu_i)d\xi$ . Per tant,  $TdS = d'Q_r - \Delta G d\xi \rightarrow \Delta G = 0$ . No hi ha treball químic.

Però si el procés és irreversible hem trobat que:  $dS = \frac{d'Q_{irr}}{T} - \frac{\Delta G}{T}d\xi = dS_{ext} + dS_{int}$ , amb  $dS_{ext}$  corresponent a transferències de calor amb els voltants (que, segons el calor transite

<sup>12</sup> En ser la paret que separa A i B diatèrmica i mòbil i, en haver inicialment equilibri tèrmic i mecànic, cap procés no pot produir desequilibri de temperatura i pressió atès que, de pujar la temperatura i/o la pressió en un dels subsistemes, hi hauria transferència de calor i/o treball a través de la paret diatèrmica i mòbil restablint-lo.



des del o al sistema, pot ser positiva o negativa) i  $dS_{int} > 0$ , sempre positiva com correspon a la irreversibilitat interna.

Aquesta forma de desdoblar la variació d'entropia permet contemplar el teorema de Clausius d'una manera molt intuïtiva. En efecte, si considerem un procés cíclic, per ser l'entropia funció d'estat, tenim que:  $\oint dS = 0$ . Si desdoblem l'entropia entre la corresponent a transferències de calor amb els voltants més la que deriva d'una possible irreversibilitat interna, tenim:  $\oint \frac{d'Q_{ext}}{T} + \oint dS_{int} = 0$ . Per tant, en ser sempre  $dS_{int} > 0$  també  $\oint dS_{int} > 0$  i aleshores,  $\oint \frac{d'Q_{ext}}{T} < 0$ , que és la desigualtat de Clausius.

Una última consideració: únicament en  $\Delta U$  podem fer intervindre calor i treball (en equilibri o no) bescanviat amb l'exterior:  $\Delta U = Q - W$ . La resta de potencials termodinàmics fan intervindre coordenades del punt inicial i final:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = Q - W + P_2V_2 - P_1V_1$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = Q - W + T_1S_1 - T_2S_2$$

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = Q - W + P_2V_2 - P_1V_1 + T_1S_1 - T_2S_2$$

En tots els casos el treball químic que deriva de la variació de composició (que en un sistema tancat sempre és fruit d'una reacció química irreversible o una transferència de massa entre fases) desapareix.

Per fer aparèixer el treball químic podem tornar sobre l'energia interna. Des del teorema d'Euler aplicat a l'energia interna:  $U = TS - PV + \sum \mu_i v_i$ , tenim:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (T_2S_2 - T_1S_1) - (P_2V_2 - P_1V_1) + (\sum \mu_i v_i)_2 - (\sum \mu_i v_i)_1$$

De l'energia interna podem inferir l'entalpia lliure:  $\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = \sum \mu_i v_i$ , on:  $v_{i(2)} > 0, v_{i(1)} < 0$ .

Fem aparèixer el treball químic i tornen a desaparèixer  $Q$  i  $W$ .

El problema afegit amb  $F$  i  $G$  és que, per calcular les seues variacions, cal saber els valors absoluts d'entropia que intervenen en el terme  $-SdT$ .

En resum, no hi ha manera de ficar junts  $\sum \mu_i v_i$  i  $(Q, W)$ , excepte en equilibri on  $\sum \mu_i v_i = 0$ , que és com fer no res.

Acaben l'apèndix amb un comentari final sobre els principis extremals aplicats a processos irreversibles en sistemes tancats de composició variable que, com havíem dit abans, no inclouen el terme màssic. Es reescrivim ara des de dues òptiques. Des de "fora del sistema" que no permet explicitar les interioritats del sistema i des de "dins del sistema" en que podem entendre l'origen del canvi del potencial termodinàmic:

$$\Delta U_{SV} < 0 \text{ (vist des de fora) i.e. } \Delta U_{SV} = \sum \mu_i v_i < 0 \text{ (vist des de dins del sistema)}$$

$$\Delta H_{SP} < 0 \text{ (vist des de fora) i.e. } \Delta H_{SP} = \sum \mu_i v_i < 0 \text{ (vist des de dins del sistema)}$$

$$\Delta F_{TV} < 0 \text{ (vist des de fora) i.e. } \Delta F_{TV} = \sum \mu_i v_i < 0 \text{ (vist des de dins del sistema)}$$

$$\Delta G_{TP} < 0 \text{ (vist des de fora) i.e. } \Delta G_{TP} = \sum \mu_i v_i < 0 \text{ (vist des de dins del sistema)}$$

En tots el casos, el treball químic irreversible fa créixer l'entropia. Finalment, si hi ha treball útil, en lloc del zero hi ha el treball útil a l'altra banda de la desigualtat.

### Apèndix 3 : Treball elèctric en piles electroquímiques

Considerem un sistema tancat de composició variable que pot realitzar treball mecànic i també treball útil  $d'W_u = A da$  (per exemple treball elàstic, on  $A = -\tau$  és la tensió elàstica<sup>13</sup> i  $a = S$  la superfície que s'estira o contrau).

El primer principi per a sistemes tancats és:  $dU = d'Q - d'W = d'Q - P_e dV - A_e da$ .

L'energia interna és funció de les seues variables naturals:  $U(S, V, a, n_1, n_2 \dots n_k)$ . Per tant,  $dU = TdS - PdV - Ada + \sum \mu_i dn_i$ , on el tercer terme és treball químic  $d'W_Q = -\sum \mu_i dn_i$ .

Si hi ha equilibri tèrmic, mecànic i també de la variable intensiva que defineix treball útil, i el sistema realitza un procés mantenint també l'equilibri intern, aleshores no hi ha variació d'entropia de l'univers. Per tant, si hi ha una transferència de calor  $d'Q$  entre sistema i voltants, aleshores  $d'Q = TdS$  per al sistema (i igual, excepte el signe, per als voltants amb els que està en equilibri tèrmic a la temperatura  $T$ ). També,  $P_e = P$ ,  $A_e = A$ . Aleshores, el primer principi per a sistemes tancats és:  $dU = TdS - PdV - Ada$ , de manera que el treball químic és zero.

Si no hi ha equilibri intern, encara que es manté l'equilibri amb els voltants, per al nostre sistema tenim que  $d'Q < TdS$ , de manera que podem escriure el primer principi de dues maneres diferents:  $dU = d'Q - PdV - Ada$  i també  $dU = TdS - PdV - Ada + \sum \mu_i dn_i$ . Per tant,  $TdS = d'Q - \sum \mu_i dn_i = d'Q + d'W_Q$ . És a dir, se realitza treball químic encara que no apareix en la formulació del primer principi quan aquest s'escriu en termes de calor i treball. En termes d'entropia, des de  $d'Q < TdS$  escriuríem:

$$d'Q = dU + PdV + Ada < TdS \rightarrow \boxed{dU < TdS - PdV - Ada}$$

Podem restablir la igualtat afegint el treball químic:  $\boxed{dU = TdS - PdV - Ada - d'W_Q}$ .

Si considerem que el procés és a  $T, P$  constants,  $dU = dG + TdS - PdV$ , per tant, la desigualtat enquadada se converteix en  $dG < -Ada$  i la igualtat paral·lela en  $dG = -Ada - d'W_Q$ .

En el treball útil  $a$  representa una magnitud extensiva del sistema (e.g. superfície) i  $A$  representa la força generalitzada amb què interactua amb els voltants (e.g. tensió elàstica). Si considerem treball elèctric,  $a$  seria la càrrega elèctrica neta del sistema i  $A$  el potencial elèctric en que es troba el sistema. En sistemes ordinaris que realitzen treball elèctric (piles electroquímiques) les dissolucions són electro-neutres i per tant la càrrega neta és zero. Tanmateix, el sistema no està a un determinat potencial sinó que, excepte quan la pila està descarregada (equilibri sense lligadures), el que hi ha és un equilibri sostingut entre dos borns que no estan connectats (que és la lligadura que manté l'equilibri sostingut) i tenen diferent potencial elèctric. Per tant, encara que el primer principi per a sistemes tancats el podem escriure  $dU = d'Q - P_e dV - d'W_{\text{útil}}$ , i també podem escriure  $d'W_{\text{útil}} = V dq$ , aquesta càrrega  $dq$  no és la càrrega neta que transfereix el sistema als voltants i  $V$  no és el potencial elèctric del sistema. De fet la càrrega neta  $q$  de la pila electroquímica, així com també de les dues semipiles que la constitueixen és sempre zero, cosa que fa que el terme " $Vq$ ", que el teorema d'Euler assignaria a l'energia interna, és zero. És a dir, no està present entre les variables naturals de l'energia interna:  $U(S, V, n_1, n_2 \dots n_k)$ .

<sup>13</sup> El treball elàstic té signe negatiu,  $d'W = -\tau_e dS$ , mentre que el mecànic el té positiu,  $d'W = P_e dV$ , d'acord amb el criteri de signes del treball: fem un treball sobre el sistema (negatiu) si apliquem una tensió(+) a una làmina per fer créixer la seua superfície(+), fem un treball sobre el sistema (negatiu) si apliquem una pressió(+) sobre el sistema per minvar el seu volum(-).

Podem escriure el primer principi per a aquest sistema tancat:  $dU = d'Q - P_e dV - d'W_{elèctric}$  i també  $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$ . Repetint el raonament anterior, si no hi ha equilibri intern (sostingut amb lligadures o sense), encara que es manté l'equilibri tèrmic i mecànic amb els voltants (mateixa pressió i temperatura), cal que, per al sistema,  $d'Q < TdS$ . Per tant trobem:

$$d'Q = dU + PdV + d'W_{elèctric} < TdS \rightarrow \boxed{dU < TdS - PdV - d'W_{elèctric}}$$

Però també:  $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$ . Per tant,  $\sum \mu_i dn_i < -d'W_{elèctric}$ .

Concretament, en produir-se una variació  $d\xi$  del grau d'avanç de la reacció, passen  $dn = nd\xi$  mols d'electrons i per tant passa una càrrega  $dq = -|e|N_A dn = -Fnd\xi$  del born negatiu (que podem assumir a potencial zero) al positiu (que té un potencial  $E$  major que el negatiu), cosa que suposa una disminució d'energia  $dW = dq(E - 0) = -nFE d\xi$  en el sistema, la qual s'envia en forma de treball elèctric als voltants:  $d'W_{elèctric} = nFE d\xi$ .

Tanmateix, una variació  $d\xi$  del grau d'avanç de la reacció provoca canvis  $dn_i = \nu_i d\xi$  en el nombre de mols, de manera que  $\sum \mu_i dn_i = (\sum \mu_i \nu_i) d\xi = \Delta G_{TP} d\xi$ .

Per tant, des de  $\sum \mu_i dn_i < -d'W_{elèctric}$ , trobem  $\boxed{\Delta G_{TP} < -nFE}$

La desigualtat se pot convertir en igualtat si fem intervenir el calor. En efecte, per una banda  $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$  per un altra  $dU = d'Q - PdV - d'W_{elèctric}$ , per tant,

$$\sum \mu_i dn_i = dG_{PT} = d'Q - TdS - d'W_{elèctric}$$

Si el procés manté l'equilibri intern (amb l'apropiada lligadura), aleshores,  $d'Q = TdS$  i per tant,  $dG_{PT} = -d'W_Q = -d'W_{elèctric}$ . És a dir, el treball químic s'igualava al treball elèctric i, per tant,  $-\Delta G_{TP} d\xi$  s'igualava a  $nFE d\xi$ , amb la qual cosa:  $\boxed{\Delta G_{TP} = -nFE}$ . Tota la variació d'entalpia lliure s'inverteix en fer treball elèctric. Per tant, aquest treball és màxim.

Si hi ha qualsevol irreversibilitat interna aleshores, per al sistema,  $TdS > d'Q$ , i part de l'entalpia lliure se perd fent créixer l'entropia,  $d'W_{elèctric} + (TdS - d'Q) = -dG_{PT}$ . Reescrivim aquesta igualtat:

$$TdS = d'Q - d'W_{elèctric} - \sum \mu_i dn_i \quad \text{i.e.,} \quad TdS = d'Q - d'W_{elèctric} + d'W_Q$$

El treball químic,  $d'W_Q = -dG_{PT}$ , que és positiu en un procés espontani, contribueix a l'increment d'entropia que resulta en el procés de mescla associat al canvi de composició que acompanya la reacció química.

En el cas d'extrema irreversibilitat, en què el procés és el fruit d'un curtcircuit (de manera que el treball útil enviat a l'exterior és nul), com el punt final d'equilibri que es restableix després d'ocórrer el curtcircuit és el mateix que el que s'hagués assolit efectuant tot el treball elèctric, l'entropia de mescla que acompanya al procés químic ha de ser la mateixa. Per tant, la quantitat de calor que s'ha enviat als voltants en el procés irreversible (curtcircuit) s'ha incrementat, respecte de la que s'envia en el procés reversible (on es fa treball elèctric) en una quantitat igual al treball elèctric perdut.