

Capítol 4 – POTENCIAL QUÍMIC I ACTIVITAT

○ Potencial químic i electroquímic

El **potencial químic** és una unitat intensiva que expressa la contribució d'un compost i a l'energia lliure de Gibbs.

$$\mu_i = \left(\delta G / \delta n_i \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

○ Equilibri material

Per una substància pura, l'expressió que descriu l'energia lliure de Gibbs és la següent:

$$dG = -SdT + Vdp = \left(\partial G / \partial p \right)_T + \left(\partial G / \partial T \right)_p$$

Per una sistema amb c components:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \left(\partial G / \partial n_i \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

Per un sistema amb c components i f fases:

$$dG = \sum_{\alpha=1}^f -S^{\alpha} \cdot dT + \sum_{\alpha=1}^f V^{\alpha} \cdot dp + \sum_{\alpha=1}^f \sum_{i=1}^c \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha}$$

Si imposem la condició d'equilibri tèrmic ($dT = 0 \rightarrow S \cdot dT = 0$) i equilibri material ($dp = 0 \rightarrow V \cdot dp = 0$) obtenim la següent expressió:

$$dG_{T,p} = \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} \leq 0$$

Quan aquesta equació és igual a zero, diem que el sistema està en **equilibri material**, no té lloc cap reacció química ni cap canvi de fase.

L'**equilibri de fases** és l'equilibri que assoleix un sistema heterogeni en el qual no es pot donar cap reacció química. Suposem un sistema tancat format per dos components (1 i 2) distribuïts en dues fases (α i β). La condició d'equilibri material és la següent:

$$dG_{T,p} = \mu_1^{\alpha} \cdot dn_1^{\alpha} + \mu_1^{\beta} \cdot dn_1^{\beta} + \mu_2^{\alpha} \cdot dn_2^{\alpha} + \mu_2^{\beta} \cdot dn_2^{\beta} = 0$$

Com que es tracta d'un sistema tancat, el nombre de mols és constant i, per tant, la disminució de mols d'un component i en una fase α ha de ser igual a l'augment de mols del component i en una fase β :

$$dn_1^{\alpha} = -dn_1^{\beta} \quad , \quad dn_2^{\alpha} = -dn_2^{\beta}$$

i, per tant, podem escriure la condició d'equilibri material així:

$$dG_{T,p} = dn_1^{\alpha} \cdot (\mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta}) + dn_2^{\alpha} \cdot (\mu_2^{\alpha} - \mu_2^{\beta}) = 0$$

perquè es satisfaci aquesta igualtat s'ha de complir:

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} \quad , \quad \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}$$

En qualsevol sistema tancat en què assoleixi l'equilibri de fases a pressió i temperatura constants, el potencial electroquímic de cada component tindrà el mateix valor en totes les fases en què es trobi.

○ Dependència del potencial químic amb la concentració:

1) Gas ideal pur:

$$dG_T = V \cdot dP \rightarrow \left(\delta G / \delta p \right)_T = V \rightarrow \delta / \delta n_i \left(\delta G / \delta p \right)_T = \delta V / \delta n_i = V_i$$

Com que G és una funció d'estat, podem permutar les derivades i obtenir la següent expressió en funció del potencial químic:

$$\delta / \delta p \left(\delta G / \delta n_i \right)_T = \delta V / \delta n_i = V_i$$

Amb aquesta expressió podem aïllar el potencial químic per a un component i pur: $d_T \mu_i^* = V_i^* \cdot dp$

$$\int_{\mu_i^0 = \mu_i^*(p^0)}^{\mu_i^*(p)} d_T \mu_i^* = \int_{p^0}^p V_i^* \cdot dp = \int_{p^0}^p R \cdot T/p \cdot dp$$

$$\mu_i^*(p) = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(p/p^0), \text{ per } p^0 = 1 \text{ bar}$$

2) Mescla de gasos ideals:

$$\mu_i^*(p) = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(p_i/p^0)$$

3) Mescla ideal:

$$\mu_i^*(p) = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(x_i)$$

4) General:

En sistemes no ideals el potencial químic d'un component no es pot expressar de la mateixa manera que per a sistemes ideals ja que no hi ha lleis que descriguin el comportament general. Per aquest motiu s'introdueix una nova funció d'estat, l'**activitat** (a).

$$\mu_i^*(p) = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{i(T,p,comp)}$$

○ **Activitat i estats estàndards:**

L'**activitat** és una funció d'estat adimensional, intensiva, finita i positiva que depèn de la pressió, temperatura i la composició i vindria a ser una mesura de la concentració efectiva d'una espècie.

L'activitat d'un component en el seu estat estàndard és la unitat. Les condicions que defineixen l'estat estàndard són les següents:

- Gas pur: ($p = 1 \text{ bar}$, T) suposant que es comporta com si estigués en el límit de la pressió zero.
- Gas en una mescla: ($p = 1 \text{ bar}$, T) suposant que es comporta com si estigués en el límit de la pressió zero.
- Component pur en fase condensada: ($p = 1 \text{ bar}$, T).
- Component en fase condensada: ($p = 1 \text{ bar}$, T) d'un component pur.
- Dissolvent d'una solució: dissolvent pur ($p = 1 \text{ bar}$, T).
- Solut neutre d'una solució: solut 1 molal/molar ($p = 1 \text{ bar}$, T), suposant que es comporta com si estigués diluït infinitament.

Per a components que no estiguin en l'estat estàndard podem calcular l'activitat suposant que té un comportament ideal:

	<u>Gasos</u>	<u>Mescles condensades o dissolvents</u>	<u>Soluts</u>
<u>Activitat ideal</u>	$a_i(p, T, x_i) = p_i/p^0$	$a_i(p, T, x_i) = x_i^{(l)} \cdot a_i^*$	$a_i(p, T, x_i) = c_i/c^0 = m_i/m^0$

L'activitat depèn de la composició del sistema. En un sistema ideal, l'activitat del component i només depèn de la proporció d' i (és independent de la resta de components ja que, en tractar-se d'un sistema ideal, les interaccions són totes les mateixes: si el percentatge del component i és del 20%, és irrellevant què hi ha al 80% restant). Quan el sistema no és ideal la composició s'ha de definir en funció de tots els altres components (si hi ha un 20% d' i ja no és irrellevant què hi ha a l'altre 80%).

D'on surt l'equació que descriu l'activitat?

La variació del potencial químic d'un component pur a temperatura constant s'expressa així:

$$d_T \mu_i^* = R \cdot T \cdot d_T \ln a_i^* = V_i^* dp$$

per un gas pur, s'integra entre l'estat de comportament ideal (pressions nul·les) i la pressió del gas, p :

$$\int_{a_i^*, p \rightarrow 0}^{a_i^*} R \cdot T \cdot \ln a_i^* = \int_{p \rightarrow 0}^p V_i^* dp$$

per una fase condensada, s'integra entre la pressió estàndard (1 bar) i la pressió del sistema, p :

$$\int_{a_i^*, p \rightarrow 0}^{a_i^*} R \cdot T \cdot \ln a_i^* = \int_{p^0}^p V_i^* dp \rightarrow \ln a_i^* = 1/RT \int_{p^0}^p V_i^* dp$$

1) Activitat d'un gas ideal pur o en una mescla:

$$\int_{a_i^*, p \rightarrow 0}^{a_i^{(p)}} \ln a_i^* = \int_{p \rightarrow 0}^p V_i^* / RT dp, \text{ com que és un gas ideal podem aplicar la llei dels gasos ideals de manera que } PV = nRT: \int_{a_i^*, p \rightarrow 0}^{a_i^{(p)}} \ln a_i^* = \int_{p \rightarrow 0}^p RT/p \cdot dp / RT = \int_{p \rightarrow 0}^p dp/p \rightarrow \ln(a(p)) - \ln(p \rightarrow 0 / p^0) = \ln(a(p)) - \ln(p \rightarrow 0) + \ln(p^0) = \ln(p) - \ln(p \rightarrow 0) \rightarrow \ln(a(p)) = \ln(p) - \ln(p^0) = \ln(p/p^0)$$

$$a_{id}^i = p/p^0$$

2) Activitat d'un gas pur o en una mescla:

Si tenim una equació d'estat pel gas en qüestió podem substituir el volum molar i integrar l'expressió amb els mateixos límits d'integració (i simplificacions) de l'apartat anterior.

3) Activitat d'una substància pura en fase condensada:

Per resoldre l'equació plantejada anteriorment (valor de l'activitat per una fase condensada) necessitem una expressió del volum en funció de la pressió. Amb les següents dades podem resoldre-la:

- $V^*(T, p)$: Amb el volum molar en funció de la pressió i la temperatura.
- K_T : Amb la constant de compressió tèrmica.
- ρ : Amb la densitat dins els rangs de pressió.

Si no disposem de cap d'aquests paràmetres, podem aproximar que l'activitat d'una fase condensada pura és igual a la unitat.

$$a_i^{*(l)} \approx 1$$

4) Activitat d'un component d'una mescla condensada o d'un dissolvent ideal:

$$a_{id}^{i(l)} = x_i^{(l)} \cdot a_i^*$$

5) Activitat d'un component d'una mescla condensada o d'un dissolvent:

Aplicant la condició d'equilibri líquid-vapor obtenim:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(v)} \rightarrow \mu_i^{(l)} = \mu_i^{o(l)} + RT \ln a_i^{(l)} = \mu_i^{(v)} = \mu_i^{o(v)} + RT \ln a_i^{(v)} \quad \ominus$$

$$\mu_i^{*(l)} = \mu_i^{*(v)} \rightarrow \mu_i^{*(l)} = \mu_i^{o(l)} + RT \ln a_i^{*(l)} = \mu_i^{*(v)} = \mu_i^{o(v)} + RT \ln a_i^{*(v)}$$

$$\ln a_i^{(l)} / a_i^{*(l)} = \ln a_i^{(v)} / a_i^{*(v)} \rightarrow a_i^{(l)} / a_i^{*(l)} = a_i^{(v)} / a_i^{*(v)}$$

Podem fer una aproximació considerant que el gas és ideal: $a_i^{(v)} = p/p^0$, $a_i^{*(v)} = p^*/p^0$ on p^* és la pressió de vapor.

$$a_i^{(l)} / a_i^{*(l)} = p_i / p_i^* \rightarrow a_i^{(l)} = p_i / p_i^* \cdot a_i^{*(l)}$$

6) Activitat d'un solut ideal (infinitament diluït):

$$a_c^{i(l)} = c_i/c^o, \quad a_m^{i(l)} = m_i/m^o$$

7) Activitat d'un solut:

$$a_c^{i(l)} = p_i/K_{H,c}, \quad a_m^{i(l)} = p_i/K_{H,m}$$

(L'activitat s'ha de dividir per la concentració o molalitat estàndard per treure-li les unitats).

El **coeficient d'activitat** mesura el grau de divergència del comportament d'una substància *i* respecte del seu comportament ideal.

$$\gamma = a_i/a_i^{id}$$

○ **Magnituds de mescla:**

Podem expressar les diferents magnituds de mescla en funció de l'activitat i les expressions que se'n deriven d'aquesta:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_{mix}G} &= \sum_{i=1}^c x_i \cdot (\mu_i - \mu_i^*) = \sum_{i=1}^c x_i \cdot (\mu_i^o + R \cdot T \cdot \ln(a_i) - \mu_i^o - R \cdot T \cdot \ln(a_i^*)) = RT \sum_{i=1}^c x_i \cdot \ln\left(\frac{a_i}{a_i^*}\right) \\ \overline{\Delta_{mix}G} &= RT \sum_{i=1}^c x_i \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \end{aligned}$$

Si és tracta d'una mescla ideal, el coeficient d'activitat serà 1, i per tant:

$$\overline{\Delta_{mix}G} = RT \sum_{i=1}^c x_i \cdot \ln(x_i) < 0$$

ja que la fracció molar és sempre més petita que 1 i el logaritme neperià d'un decimal és negatiu. Tots els sistemes multicomponents ideals són miscibles i, per tant, la seva energia lliure de Gibbs de mescla ha de ser negativa.

Si estem parlat d'una mescla líquida, l'activitat i la fracció molar hauran de ser dels components a la fase condensada. Si tractem una mescla en fase gas, aquest paràmetres hauran de correspondre als d'aquesta fase.

Altres magnituds de mescla a tenir en compte són l'entropia (partint de $S = -(\delta G/\delta T)$), l'entalpia (partint de $G = H - TS$) i el volum (partint de $V = -(\delta G/\delta p)_T$). Les següents expressions es refereixen a una mescla ideal ($\gamma = 1$)

$\overline{\Delta_{mix}S} = -R \sum_{i=1}^c x_i \cdot \ln(x_i) > 0$ Una mescla és sempre més desordenada que els components que la conformen per separat.

$\overline{\Delta_{mix}H} = 0$ Als sistemes ideals no hi ha calor de mescla. Un sistema no ideal pot tenir un calor de mescla nul.

$\overline{\Delta_{mix}V} = 0$ Si el sistema és ideal el volum de mescla és nul perquè els volums dels components són additius.

○ **Regla de les fases:**

La **regla de fases de Gibbs** permet conèixer el nombre de variables intensives independents (graus de llibertat) de qualsevol sistema termodinàmic.

$$l = c + 2 - f$$

on *l* són els graus de llibertat del sistema, *c* el nombre de components i *f* el nombre de fases (per una mescla de gasos *f*=1, per sòlids diferents *f*=nº sòlids i per líquids, si són immiscibles, són fases diferents). La regla de fases ens diu que no podem tenir més de tres fases d'una substància pura en equilibri perquè aleshores el nombre de graus de llibertat seria nul.