

EFECTE TERMICE ÎN REACȚIILE CHIMICE DIN ELEMENTELE GALVANICE

drd. Violeta Vasilache
Universitatea „Ștefan cel Mare” Suceava
Prof. Traian Vasilache
Liceul „Samoil Isopescu” Suceava

Rezumat

Acest articol arată cum poate fi utilizat primul principiu al termodinamicii în studiul teoretic și practic al pilelor galvanice. Partea principală este studiul efectului termic al reacțiilor chimice și particularizarea acestora în cazul pilelor galvanice, ajungând în final la ecuațiile Gibbs-Helmholtz.

Abstract

This article is showing how the first law of thermodynamics could be used for the study of the galvanic cells. The principal part is consisting in study of the thermal effect in chemical reactions, their form in the case of galvanic cells, finalizing with Gibbs-Helmholtz equations.

Introducere

Termodinamica este o știință cu un nivel ridicat de generalitate și un grad înalt de abstractizare și de aceea domeniul de aplicabilitate este foarte vast. Nu există fenomen care să încalce legile termodinamicii și prin urmare chimia fizică folosește metodele de studiu ale acesteia. În consecință și funcționarea pilelor galvanice poate fi descrisă apelând la legile de bază ale termodinamicii. Efectele termice din pilele galvanice pot fi studiate suficient de bine folosind termodinamica clasică, a fenomenelor de echilibru, deoarece gradientele temperatură și fluxurile de căldură nu sunt prea mari.

Elementele (sau pilele) galvanice sunt dispozitivele care transformă energia chimică în energie electrică prin intermediul reacțiilor chimice care se produc în aceste elemente. În principiu o pilă galvanică este formată din doi electrozi făcuți din metale diferite și o soluție de electrolit în care sunt introduși aceștia. Între electrozi și electrolit ia naștere o diferență de potențial electrostatic (numit potențial de electrod) care se datorează stratului electric dublu de pe suprafața electrozilor și care depinde atât de natura electrozilor cât și de natura electrolitului. Dacă electrozii sunt din materiale diferite atunci diferența dintre potențialele de

electrod generează o tensiune numită *tensiune electromotoare (t.e.m.)*. Conectând electrozii la un circuit exterior se constată apariția unui curent electric. În circuitul exterior curentul electric se datorează deplasării ordonate a electronilor din conductorii metalici, pe când în interiorul elementului galvanic acest curent este datorat deplasării ordonate a ionilor pozitivi și negativi din soluția de electrolit. Mai precizăm faptul că soluția de electrolit poate fi lichidă sau solidă.

Diferența de potențial dintre electrozi este întreținută de reacțiile chimice care se petrec la interfața electrod-electrolit și este de înțeles că odată cu încetarea reacțiilor va dispărea și diferența de potențial și se va instala starea de echilibru termodinamic. Dacă reacțiile chimice sunt ireversibile, atunci în timp electrolitul se va consuma și pila nu va mai funcționa. Dacă reacțiile sunt reversibile, adică la trecerea unui curent electric provenit de la o sursă exterioară se reface concentrația inițială a electrolitului, atunci aceste elemente se numesc acumulate. Energia electrică se înmagazinează din nou sub formă de energie chimică și ciclul de funcționare se repetă. În prezentul articol vom analiza numai elementele galvanice reversibile.

Particularizarea ecuațiilor Gibbs-Helmholtz în cazul elementelor galvanice

Pentru ca un element galvanic să fie total reversibil trebuie îndeplinite condițiile de absență a difuziei, a conductibilității termice și a termodifuziei. Acest fapt nu este posibil în natură și prin urmare și acumulatorii au un anumit număr de cicluri de funcționare. Mai menționăm și faptul că *t.e.m.* E a unui element galvanic depinde de temperatură, fiind însă independentă de mărimea sarcinii.

În conformitate cu legile electrolizei, sarcina electrică ce trece printr-un element galvanic este proporțională cu numărul de moli de electrolit care au reacționat:

$$Z = Q_0 \frac{M}{A} n,$$

unde Z este sarcina electrică, M masa de electrolit care a participat la reacție, A masa molară a substanței respective, n valența ionului iar cu Q_0 am notat numărul lui Faraday (sau constanta lui Faraday). Raportul M/A reprezintă numărul de moli de electrolit care a participat la reacție.

Pentru studiul pilelor galvanice vom analiza problema lucrului mecanic efectuat de către sistem și variația potențialului termodinamic al sistemului dat.

Primul principiu al termodinamicii poate fi scris sub forma

$$TdS = dU + dL$$

sau cu transformarea Legendre

$$TdS = d(TS) - SdT, \text{ vom găsi}$$

$$dF = -SdT - dL,$$

unde $F = U - TS$ este energia liberă sau potențialul Helmholtz.

Se vede ușor că într-un proces izoterm,

$$dF = -dL, \text{ adică } L_{1-2} = F_1 - F_2,$$

adică lucrul mecanic într-un proces izoterm este egal cu descreșterea energiei libere a sistemului respectiv, în cursul aceluși proces.

În cazul în care avem un sistem care efectuează numai lucru mecanic de destindere (dilatare), vom avea

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

iar dacă sistemul mai efectuează și o altă formă de lucru mecanic (fiind un sistem "complex"), atunci

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV + L_{1-2}^*.$$

Primul principiu al termodinamicii se poate scrie acum sub forma

$$TdS = dU + pdV + dL^*.$$

Această ecuație mai poate fi scrisă sub forma

$$dL^* = -dF - SdT + pdV,$$

ceea ce înseamnă că atunci când sistemul se află în condiții izocor-izoterme ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$), vom avea

$$dL^* = -dF, \text{ deci } dL^*_{1-2} = F_1 - F_2,$$

adică lucrul mecanic pe care-l poate efectua sistemul în aceste condiții. De pildă, lucrul mecanic al unei pile galvanice este egal cu scăderea energiei libere a sistemului.

Chiar dacă și pentru un sistem "simplu" și pentru unul "complex" am scris

$$F = U - TS,$$

energia internă U diferă în cele două cazuri, deoarece

$$U(T, V, X) = U(T, V, X = 0) + \int_0^X \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_T dX.$$

În cazul unui sistem aflat în condiții izobar-izocore ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) primul principiu al termodinamicii poate fi scris sub forma

$$TdS = dU + pdV + dL^*, \text{ sau}$$

$$dL^* = -dG - SdT + Vdp, \text{ în care}$$

$G = U + pV - TS$ este potențialul izobar-izoterm al sistemului (entalpia liberă, sau potențialul Gibbs), ceea ce conduce la

$$dL^* = -dG \text{ sau } L^*_{1-2} = G_1 - G_2,$$

însemnând că lucrul mecanic pe care-l poate efectua sistemul în aceste condiții va fi egal cu scăderea potențialului izobar-izoterm al sistemului. Mai trebuie

făcută și remarca cu privire la dependența energiei interne de coordonata generalizată X .

Derivăm ecuația energiei libere, $F=U - TS$ în raport cu temperatura la $V=const$ și obținem

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - S$$

și cum primii doi termeni din membrul drept sunt egali, găsim

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Dacă introducem acum în expresia energiei libere scrisă sub forma $U=F+TS$, avem

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Procedăm analog cu ecuația entalpiei libere

$$G=H - TS,$$

derivând în raport cu temperatura la $p=const$, vom găsi

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S$$

și ținând cont de egalitatea dintre primii doi termeni din membrul drept, găsim

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ și}$$

$$H = -T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

Aceste ultime două ecuații poartă numele de **ecuațiile Gibbs-Helmholtz**.

Vom analiza acum un sistem mai "complex", aflat în condiții izocor-izoterme. Vom putea scrie pentru starea inițială a procesului

$$U_1 = F_1 - T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V,$$

iar pentru starea finală,

$$U_2 = F_2 - T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V.$$

Scăzând membru cu membru

$$-(U_2 - U_1) = (F_1 - F_2) - T\left[\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right]_V,$$

de unde, ținând cont de o relație anterioară, rezultă

$$-\Delta U = L^* - T\left(\frac{\partial L^*}{\partial T}\right)_V.$$

În mod analog, dacă luăm în considerare un proces termodinamic care are loc în condiții izobar-izoterme, se găsește

$$-\Delta H = L^* - T\left(\frac{\partial L^*}{\partial T}\right)_p,$$

unde $\Delta H=H_2-H_1$ este diferența entalpiilor sistemului, în starea finală și respectiv, starea inițială.

Dacă procesul considerat este însoțit de producerea unor reacții chimice, atunci L^* va reprezenta lucrul mecanic efectuat în timpul reacției chimice. Efectul termic al reacției reprezintă cantitatea de căldură degajată (în cazul unei reacții exoterme) sau absorbite (la o reacție endotermă), și le notăm cu Q_V și respectiv Q_p pentru efectele izocor-izoterm, respectiv izobar-izoterm. Pentru a le calcula utilizăm primul principiu al termodinamicii scris sub forma

$$dQ=dU+pdV+dL^*.$$

Dacă sistemul suferă un proces izocor-izoterm $dQ=dU$, adică $Q_V=U_2-U_1$, deci efectul termic al unei reacții izocor-izoterme este egal cu variația energiei interne a sistemului.

Utilizând transformarea Legendre $pdV=d(pV) - Vdp$, găsim

$dQ=dH - Vdp + dL^*$, unde $H=U+pV$ este entalpia sistemului. Pentru un proces izobar-izoterm, vom găsi potrivit acestei relații

$dQ=dH$, deci $Q_p=H_2-H_1$, adică efectul termic al unei reacții izobar-izoterme este egal cu variația entalpiei sistemului. Se poate scrie apoi pentru lucrul mecanic într-un proces izocor-izoterm, respectiv izobar-izoterm

$$L^* = -Q_v + T \left(\frac{\partial L^*}{\partial T} \right)_v$$

$$L^* = -Q_p + T \left(\frac{\partial L^*}{\partial T} \right)_p$$

Aplicații ale ecuațiilor Gibbs-Helmholtz la studierea elementelor galvanice

Ecuatiile Gibbs-Helmholtz scrise sub această formă au numeroase aplicații în termodinamica chimică. Ecuatiile Gibbs-Helmholtz permit măsurarea efectului termic, nu prin măsurări termodinamice directe ci printr-un procedeu indirect, măsurând lucrul mecanic L^* care se efectuează într-un proces ce implică reacția respectivă, după care se calculează valoarea derivatei parțiale $(\partial L^*/\partial T)$. Aceste ecuații sunt deosebit de importante pentru studiul termodinamic și al pilelor galvanice reversibile.

În interiorul unei pile galvanice reversibile, în care se obține o tensiune electromotoare la borne, E , pentru creșterea sarcinii pilei de la Z la $Z+dZ$, trebuie efectuat un lucru mecanic elementar

$$dL = -EdZ$$

cu convenția că în procesul de încărcare electrică, lucrul mecanic se efectuează asupra pilei date. Relația este riguros valabilă numai pentru un curent mic, în caz contrar efectul Joule nefiind de neglijat și pila nu va mai fi reversibilă.

Primul principiu al termodinamicii se va scrie sub forma

$$TdS = dU + pdV - EdZ.$$

Dacă volumul nu se modifică (cazul întâlnit la o pilă galvanică)

$$TdS = dU - EdZ.$$

Sistemul de ecuații Maxwell se reduce pentru pilele galvanice la

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{Z,V}$$

și

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial S} \right)_{T,P,V} = -\frac{dT}{dE}.$$

Pentru energia internă rezultă

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial Z} \right)_{T,V} + E$$

iar dacă ținem cont de ultima din ecuațiile lui Maxwell, găsim

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_{T,V} = E - T \frac{dE}{dT}.$$

Prin integrare se obține relația care dă variația energiei interne a pilelor galvanice reversibile, la $T=const$, în funcție de variația sarcinii lor electrice:

$$U_2(T, Z_2) - U_1(T, Z_1) = \int_{Z_1}^{Z_2} \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) dZ$$

Deoarece E depinde numai de temperatură, obținem

$$U_2 - U_1 = \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) (Z_2 - Z_1).$$

Din definiția entalpiei $H=U-pV$ și ținând cont de condițiile în care lucrăm, găsim că $U_2-U_1=H_2-H_1$, astfel încât pentru variația energiei interne aflăm

$$H_2 - H_1 = \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \Delta Z.$$

Dar $H_2-H_1=Q_p$ și de aici

$$Q_p = \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \Delta Z.$$

Această relație este foarte importantă și se numește *ecuația lui Helmholtz*. Ea stabilește legătura dintre efectul termic al reacției chimice din interiorul pilelor galvanice și t.e.m. a acestor pile. De asemenea permite rezolvarea problemei practice de măsurare a efectelor termice fără a recurge la procedee calorimetrice și de a prevedea cum se va comporta o pilă despre care știm că poate fi construită pe baza unei anumite reacții chimice.

BIBLIOGRAFIE

1. Bazarov, I., Thermodynamique, Edition Mir Moscou 1989
2. Isac, V., Onu, A., Tudoreanu, C., Nemțoi, Gh., Chimie fizică – lucrări practice, Editura Știința, Chișinău 1995
3. Sîcev, V.V., Sisteme termodinamice complexe, Editura Științifică și Enciclopedică, București 1982