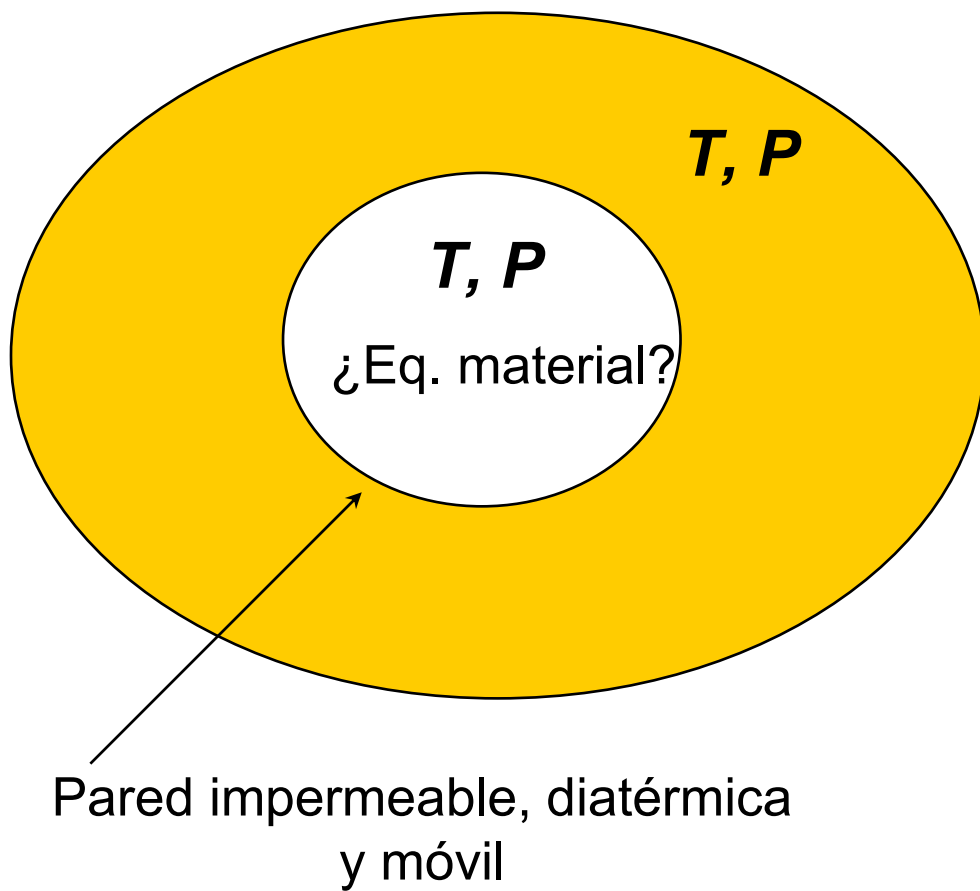
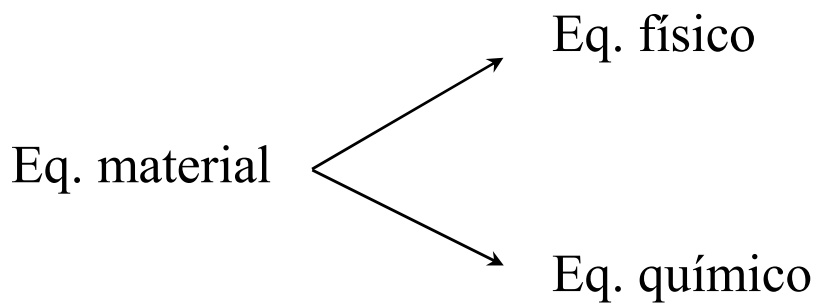


Equilibrio a T y P constantes

- Consideramos sistemas a T y P constante
 - Eso significa en equilibrio térmico y mecánico con un entorno de T y P constante.
- Consideramos sistemas cerrados
 - Eso significa que el desequilibrio material entre sistema y entorno es irrelevante.
- Vamos a analizar la falta de equilibrio material dentro del sistema.

Equilibrio material



Propiedades molares parciales I

Sistemas heterogéneos

Las propiedades de las sustancias en la mezcla **no son iguales** a las propiedades de las mismas sustancias puras.

50 ml etanol + 50 ml H₂O ~~→~~ 100 ml de mezcla
 $V_{50 \text{ ml H}_2\text{O} + 50 \text{ ml etanol}} \neq V_{70 \text{ ml H}_2\text{O} + 30 \text{ ml etanol}}$

$$V \neq n_{\text{etanol}} V_{\text{etanol}, m} + n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}, m}$$

Esto es debido a las diferentes fuerzas intermoleculares etanol-etanol, etanol-H₂O, y H₂O-H₂O

Todas las prop. estudiadas hasta ahora son además funciones de la composición del sistema

Propiedades molares parciales II

Considerando una función cualq. F

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

Si se trabaja a P y T ctes

$$dF = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{F}_i$$

Prop. molar parcial:

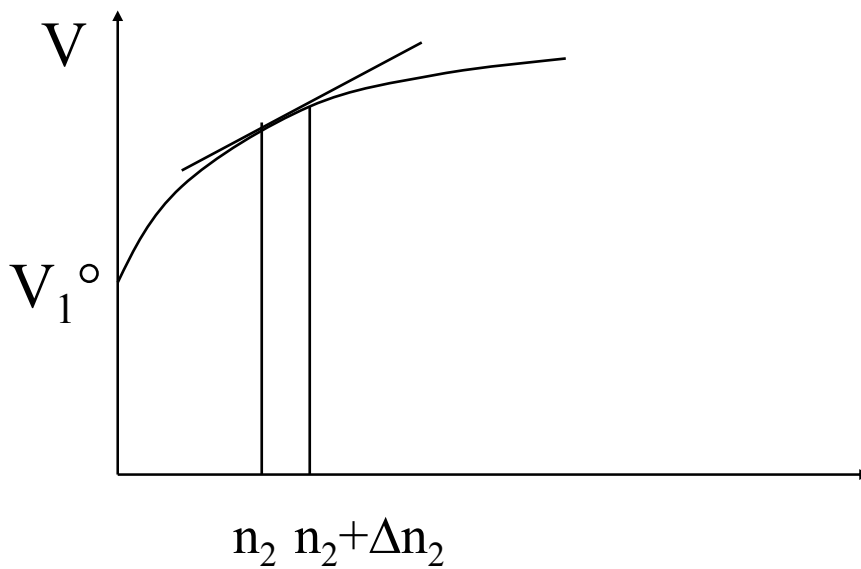
dá cuenta de cómo cambia esa prop. cdo a **T, P y $n_j = \text{ctes}$** se modifica frente al agregado de un **dn_i** por mol del componente i agregado.

Es una prop. intensiva por estar definida por mol

Propiedades molares parciales III

Medición

1 kg de H₂O + n₂ mol de sacarosa



Lim para $\Delta n_2 \rightarrow 0$

Recta tangente a un pto.

Propiedades molares parciales IV

El volumen molar de una mezcla binaria no es la suma de los volúmenes molares $V_{i,m}$ de los componentes puros:

$$V \neq n_1 V_{1,m} + n_2 V_{2,m}$$

Sino que, siendo

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} dn_2$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Propiedades de G

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

$$G = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dE = \delta q + \delta w = TdS - PdV$$

Por ser dE independiente del camino,
usamos la expresión para el camino reversible

Reemplazando

$$dG = -SdT + VdP$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} = V$$

- La energía libre siempre disminuye con T.
- La energía libre de los gases es más sensible a T que la de líquidos y sólidos.
- La energía libre siempre aumenta con P.
- La energía libre de los gases es más sensible a la presión que la de líquidos y sólidos.

Potencial químico y equilibrio

Definimos potencial químico:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n \neq n_i}$$

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

⇒ El cambio en G puede escribirse como

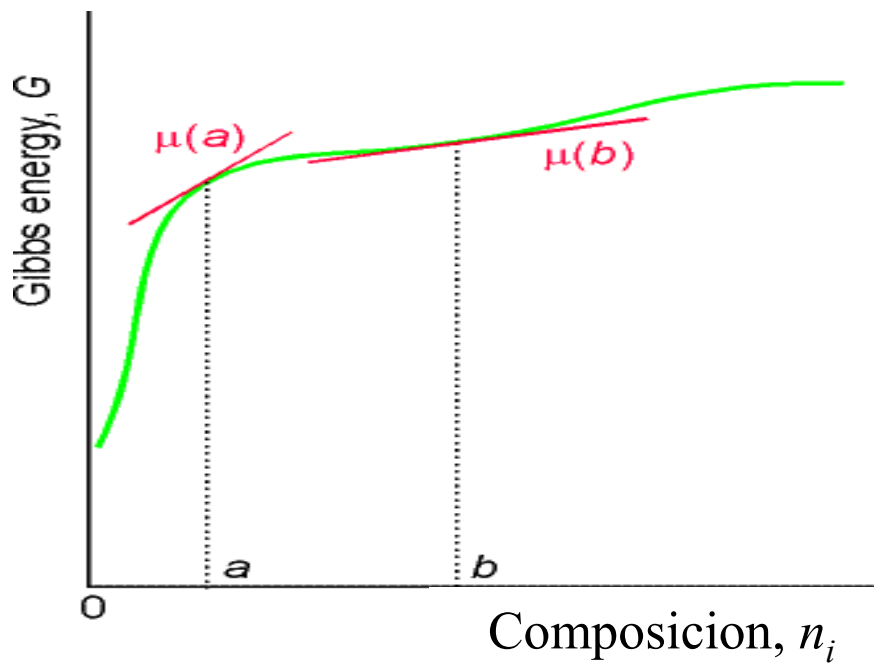
$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

En el equilibrio a T y P constantes:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

En el equilibrio a T y P constantes:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$



$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

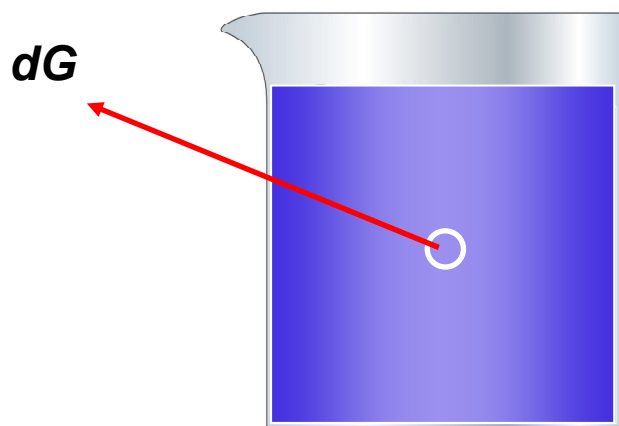
T y P constante, una sola fase

$$G = \int_0^{n_i} \sum_i \mu_i dn_i$$

$$G = \sum_i \int_0^{n_i} \mu_i dn_i$$

$$= \sum_i \mu_i \int_0^{n_i} dn_i$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$



El potencial químico es una energía libre molar efectiva

$$G = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dE = -PdV - VdP + TdS + SdT + dG$$

$$dE = -PdV - VdP + TdS + SdT + \\ + (VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i)$$

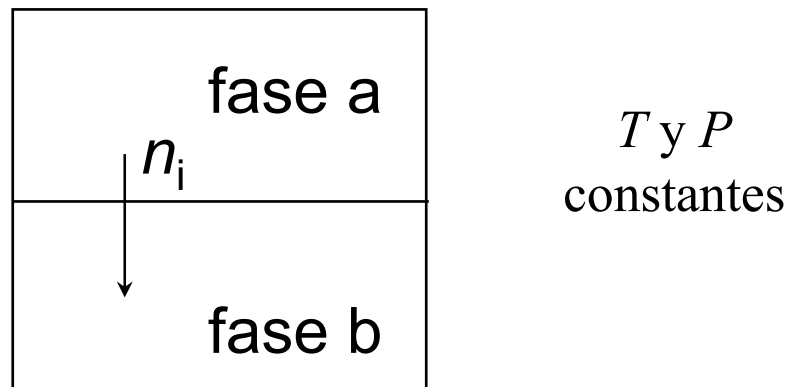
$$\Rightarrow dE = -PdV + TdS + \sum \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n \neq n_i}$$

Del mismo modo, se puede demostrar que

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n \neq n_i}$$

Equilibrio físico



$$dG_a = \sum_i \mu_i^a dn_i^a \quad dG_b = \sum_i \mu_i^b dn_i^b$$

$$dG = dG_a + dG_b = \sum_i \mu_i^a dn_i^a + \mu_i^b dn_i^b$$

$$dG = \sum_i (\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a$$

$$\mu_i^a = \mu_i^b \quad \forall a, b, i \quad \text{en el eq.}$$

$$dG = \sum_i (\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a$$

En un proceso espontáneo $dG < 0$

Por lo tanto:

$$\text{Si } \mu_i^a > \mu_i^b \Rightarrow dn_i^a < 0$$

el componente i pasa espontáneamente de la fase a a la fase b .

$$\text{Si } \mu_i^a < \mu_i^b \Rightarrow dn_i^a > 0$$

el componente i pasa espontáneamente de la fase b a la fase a .

La materia se transfiere espontáneamente de las fases de mayor μ a las de menor μ .

Como el dT es la fuerza conductora del flujo de q de una fase a la otra, el $d\mu_i$ es la fuerza conductora para el flujo de especies qcas. i de una fase a la otra

La **T** determina si hay **eq. térmico** entre las fases.

La **P** determina si hay **eq. mecánico** entre las fases

El **μ_i** determina si hay **eq. material** entre las fases

La regla de las fases

- ¿Cuántas variables se necesitan para especificar el estado de un sistema?
 - Para un sistema de una fase y un componente se necesita n (o m) más dos variables.

Por ej (T, V) , (T, P) , (E, V) , (H, P) .

- ¿Cuántas variables se necesitan para especificar el estado intensivo de un sistema?
 - Para un sistema de una fase y un componente se necesitan dos.

Por ej. (T, \bar{V}) , (T, P) , (\bar{E}, \bar{V}) , o (\bar{H}, P) .

La regla de las fases II

- $F = N^\circ$ de grados de libertad.
- $C = N^\circ$ de componentes.
- $P = N^\circ$ de fases.

$$F = N^\circ \text{ de variables totales} - N^\circ \text{ de restricciones}$$

$$CP + 2$$

$$\text{Restricciones} \begin{cases} \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\chi \rightarrow C(P-1) \\ \sum_i x_i^\alpha = 1 \rightarrow P \end{cases}$$

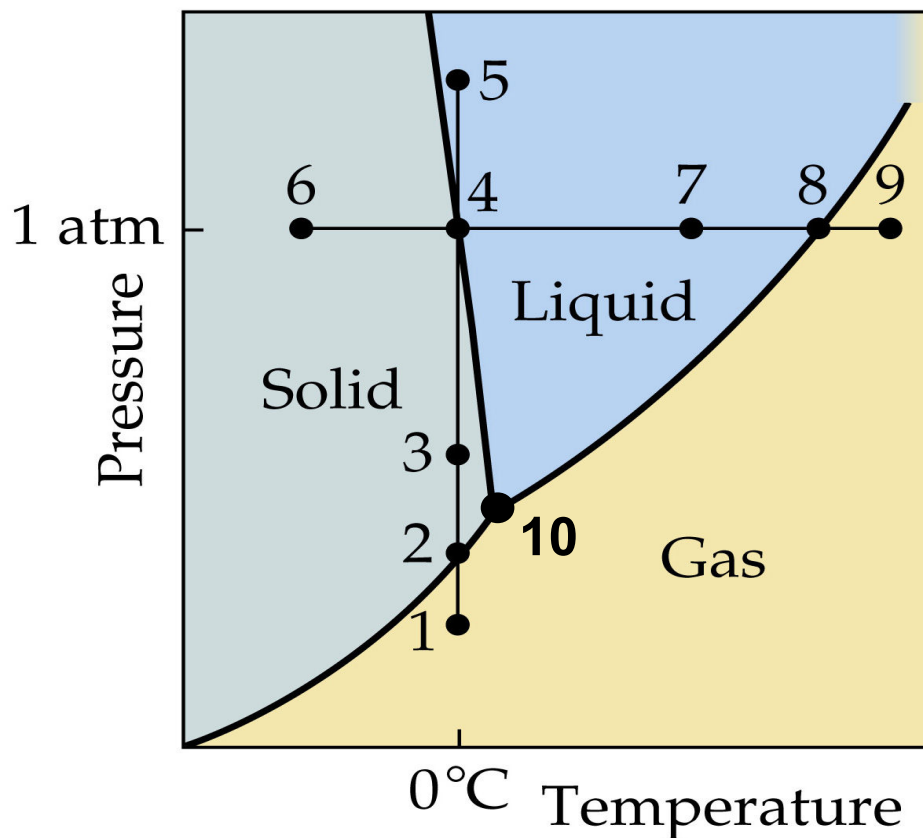
$$F = CP + 2 - C(P-1) - P$$

$$F = C - P + 2$$

- ¿Cuántos grados de libertad tiene un sistema formado por una solución de agua y alcohol en equilibrio con su vapor?
- Indicar elecciones posibles para esos grados de libertad.

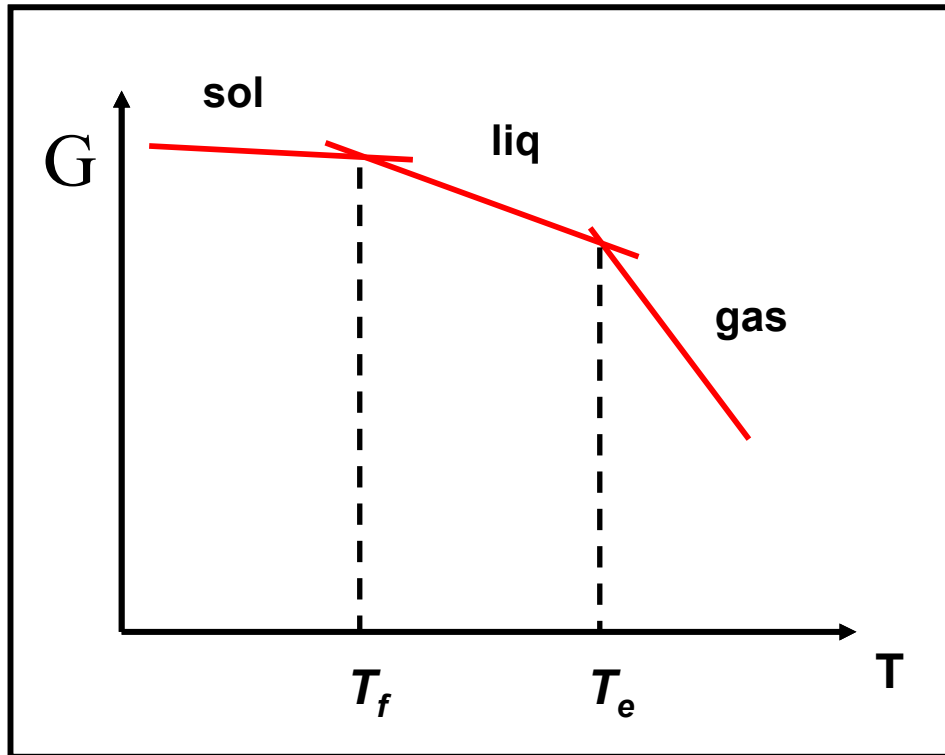
Sistema de un componente

$$F = 3 - P$$



- $P=1 \rightarrow F=2$
 - 1, 3, 5, 6, 7, 9
- $P=2 \rightarrow F=1$
 - 2, 4, 8
- $P=3 \rightarrow F=0$
 - 10 (punto triple).
- No puede haber $P > 3$

Una explicación desde μ

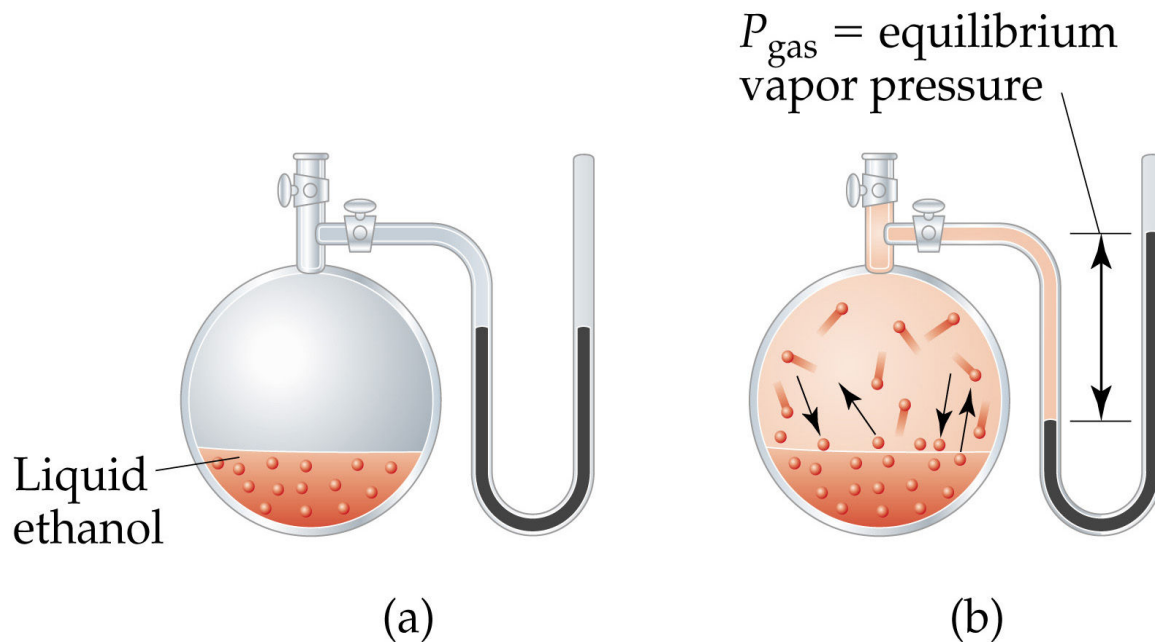


- El diagrama es a una presión fija.
- La fase de menor μ es la fase estable.
- Donde las curvas se cruzan ocurren los cambios de fase.
- ¿Porqué las curvas de las distintas fases tienen distintas pendientes?
- ¿Cómo sería el diagrama a la presión del punto triple?
- ¿Y para CO_2 a una presión de 1 atm?

Cambio de fase sólido → líquido

- **Temperatura de fusión/congelación:** es la temperatura a la cuál la fase líquida y la sólida coexisten en equilibrio.
 - Si el sistema se aísla, el tamaño de las fases no se modifica.
 - Intercambiando Q o W se puede modificar el tamaño de las fases.
 - Mientras las dos fases coexisten la temperatura se mantiene constante.
- **Calor de fusión/congelación:** es el calor que se entrega a presión constante para hacer el cambio de fase.
 - $\Delta H_{\text{fus}} = -\Delta H_{\text{cong}}$
 - Para romper las uniones que mantienen fijas a las partículas del sólido se necesita energía.

Presión de vapor

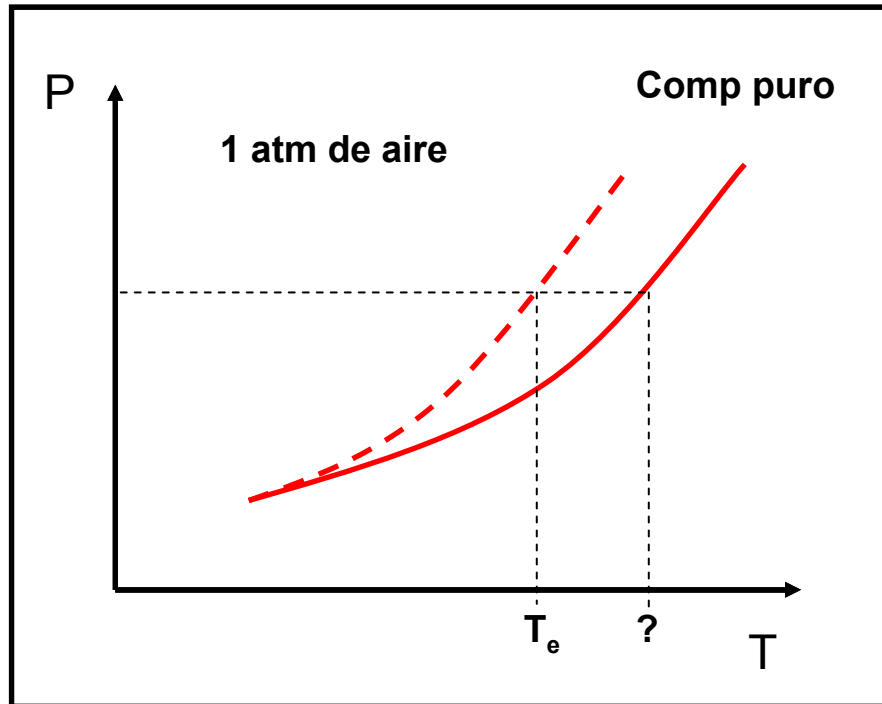


- Todo líquido, si tiene una superficie expuesta a una fase gaseosa, pasa en parte a la fase vapor y ejerce una presión.
- La presión que ejerce el componente cuando se alcanza el equilibrio se llama presión de vapor.
- La presión de vapor depende fuertemente de T.
- La presión de vapor depende débilmente de la presión externa.

Cambio de fase líquido-vapor

- **Temperatura de ebullición/condensación:** es la temperatura a la cuál la presión de vapor del líquido iguala a la presión externa.
 - Notar que la definición no es análoga a la del cambio de fase sólido-líquido. ¿Porqué será?
 - Si el sistema se aísla, el tamaño de las fases no se modifica.
 - Intercambiando Q o W se puede modificar el tamaño de las fases.
 - Mientras las dos fases coexisten la temperatura se mantiene constante.
- **Calor de vaporización/condensación:** es el calor que se entrega a presión constante para hacer el cambio de fase.
 - $\Delta H_{\text{vap}} = -\Delta H_{\text{cond}}$
 - Para romper las uniones que mantienen unidas a las partículas del líquido se necesita energía.

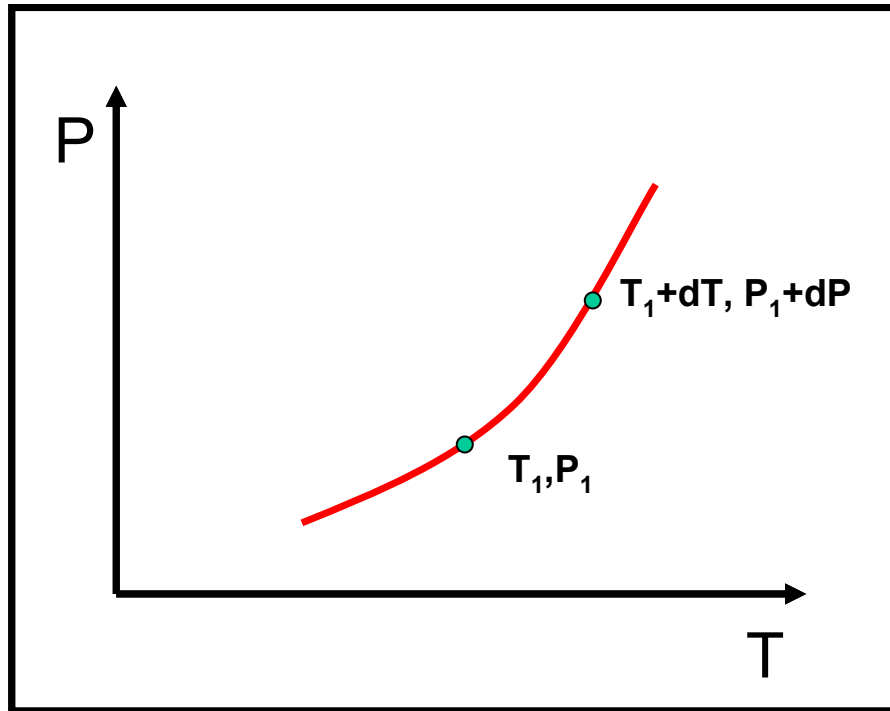
Interpretaciones del gráfico P_{vap} vs. T



- Dos interpretaciones son posibles:
 - Presión de vapor vs. temperatura.
 - Temperatura de ebullición vs. presión externa.
- Esto es válido porque la presión de vapor casi no varía con la presión externa.

Si p_{vap} dependiera fuertemente de p_{ext} la doble interpretación no sería posible

La ecuación de Clapeyron I



- Si estoy sobre un punto de la curva de equilibrio de fases y cambio T...
- ¿cuánto debe cambiar P para que el nuevo punto también pertenezca a la curva de equilibrio?

El valor de dP no puede ser cualquiera
depende del valor de dT

Ecuación de Clapeyron II

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$$

$$\mu_{\alpha}(T + dT, P + dP) = \mu_{\beta}(T + dT, P + dP)$$

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

$$-\bar{S}_{\alpha} dT + \bar{V}_{\alpha} dP = -\bar{S}_{\beta} dT + \bar{V}_{\beta} dP$$

$$(\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}) dT = (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}) dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha})}{(\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha})}$$

→ Clapeyron

¿Qué efecto tiene sobre la curva de equilibrio que

$$V_{\text{liq}} = V_{\text{sol}}?$$

¿Quién tiene mayor pendiente el equilibrio sólido-líquido o el sólido-vapor?

Ecuación de Clapeyron-Claussius

Partimos de la ec. de Clapeyron para el equilibrio líquido-gas o sólido-gas

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\bar{H}_{gas} - \bar{H}_{\alpha})}{T(\bar{V}_{gas} - \bar{V}_{\alpha})} \approx \frac{(\bar{H}_{gas} - \bar{H}_{\alpha})}{T\bar{V}_{gas}}$$

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{p\Delta\bar{H}_{\alpha \rightarrow vap}}{RT^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{p} \approx \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta\bar{H}_{\alpha \rightarrow vap}}{RT^2} dT$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \approx -\frac{\Delta\bar{H}_{\alpha \rightarrow vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Ec .de Clapeyron-Claussius

El ΔH es un “promedio” para el rango de T.

El potencial químico

- Es una propiedad fundamental en la caracterización de los estados de equilibrio
 - ¿De qué variables depende?
 - ¿Cuál es su forma funcional?
- 1º estudiamos μ para sistemas ideales:
 - Gas ideal
 - Solución ideal
 - Solución idealmente diluida
- 2º Adaptamos las ecuaciones de sistemas ideales para poder describir sistemas reales.

Potencial químico de un gas ideal

¿Cómo varía la energía libre del gas con su presión?

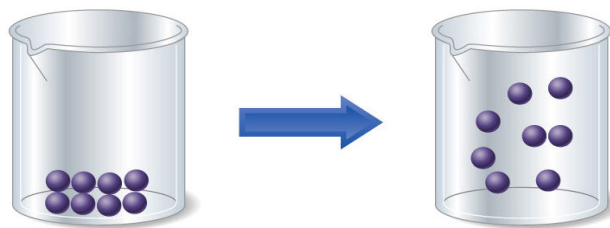
$$\bar{G}(T, P_2) - \bar{G}(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^{P_2} \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_{T, nj} dP = \int_{P^\circ}^{P_2} \bar{V} dP$$

$$\bar{G}(T, P_2) - \bar{G}^\circ(T) = RT \int_{P^\circ}^{P_2} dP/P = RT \ln(P_2/P^\circ)$$

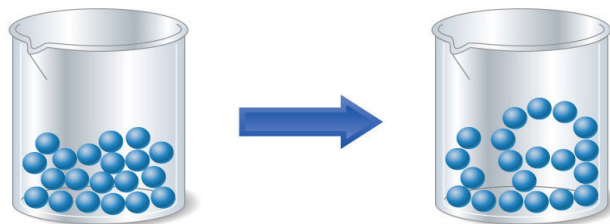
↓
Energía libre
Molar estándar

↓
Presión estándar
1 bar

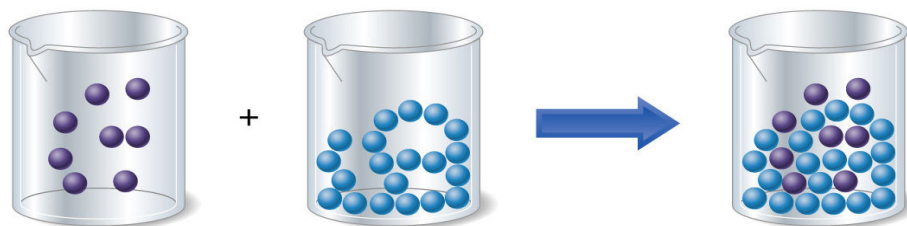
Solución ideal



ΔH_1 : Separation of solute molecules



ΔH_2 : Separation of solvent molecules



ΔH_3 : Formation of solute-solvent interactions

- Todos los componentes cumplen la ley de Raoult

$$p_i^* x_{i,liq} = p_i$$

- $\Delta E_{mez}=0$, $\Delta V_{mez}=0$

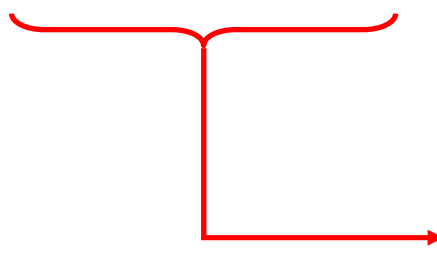
¿En qué casos se cumple?

μ para un componente de una solución ideal

$$\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}$$

$$\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln(p_i)$$

$$\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln(p_i^*) + RT \ln x_{i,liq}$$


$$= \mu_i^*$$

Pot químico estándar
Convención I

$$\Delta E_{\text{mezcla}} = 0$$

$$\Delta V_{\text{mez}} = 0$$

Si la formación de la solución ideal es a T y P ctes

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{mezcla}} = \Delta E_{\text{mezcla}} + P\Delta V_{\text{mezcla}} = 0$$

$$\Delta G_{\text{mezcla}} = \cancel{\Delta H_{\text{mezcla}}} - T\Delta S_{\text{mezcla}}$$

$$= RT \sum_i n_i \ln x_i = G_i - G_i^*$$

$$\Rightarrow \bar{G}_i = \bar{G}_i^* + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$



Pot químico estándar
Convención I

$$\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}$$

$$\mu_{i,liq}^* + RT \ln x_{i,liq} = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln(p_i / p^0)$$

⇓

$$\mu_{i,liq}^* = \mu_{i,vap}^* = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln(p_i^* / p^0)$$

⇓

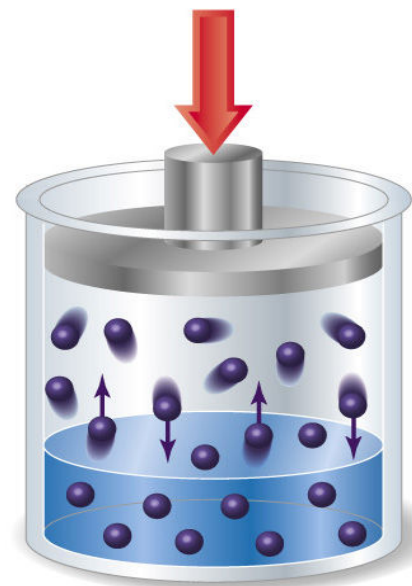
$$\cancel{\mu_{i,vap}^0} + RT \ln(\cancel{p_i^*} / \cancel{p^0}) + RT \ln x_{i,liq} = \cancel{\mu_{i,vap}^0} + RT \ln(\cancel{p_i} / \cancel{p^0})$$

$$p_i^* x_{i,liq} = p_i$$

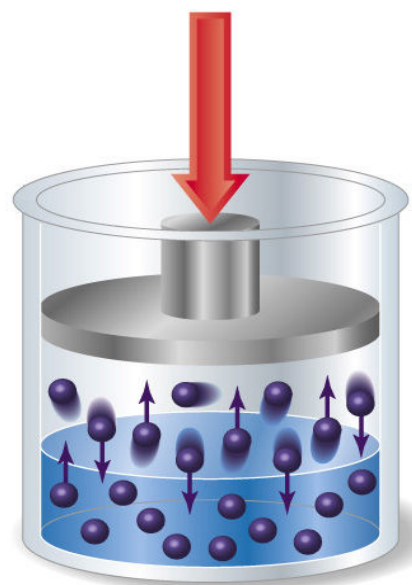
Solución idealmente diluida

- El solvente cumple la ley de Raoult.
- Los solutos volátiles cumplen la ley de Henry.

$$P_i = k_i(T, P, ste)x_{i,liq}$$



(a)



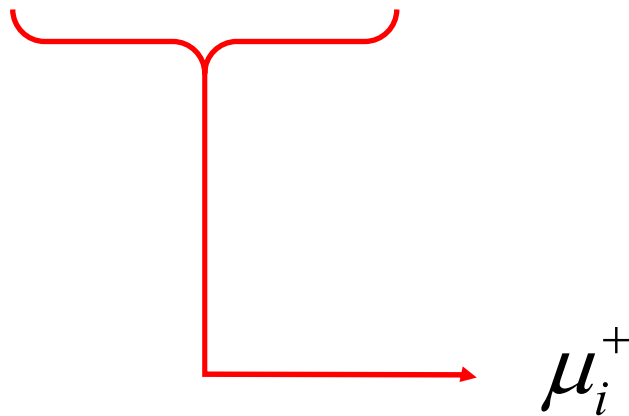
(b)

μ para soluto de una solución idealmente diluida

$$\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}$$

$$\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln(p_i)$$

$$\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln(k_i) + RT \ln x_{i,liq}$$



Pot químico estándar
Convención II

Propiedades coligativas

- Propiedades que aparecen como consecuencia de la disminución del potencial químico del solvente de una solución:
 - Disminución de la presión de vapor.
 - Aumento ebulloscópico.
 - Descenso crioscópico.
 - Presión osmótica.
- En soluciones diluidas: dependen de la cantidad total de partículas disueltas y no de su identidad.

Descenso de la presión de vapor

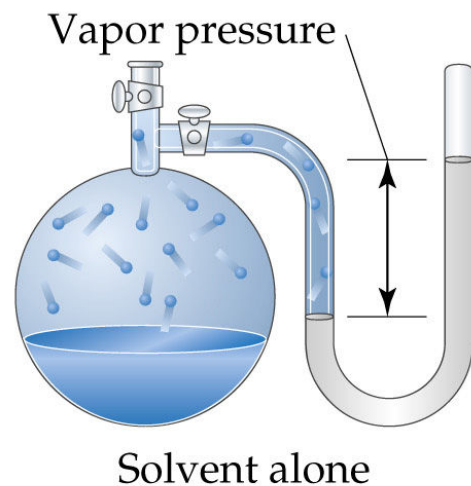
- Suponemos un soluto no volátil
- Suponemos que se cumple la ley de Raoult para el solvente

$$\Delta P = P^* - P$$

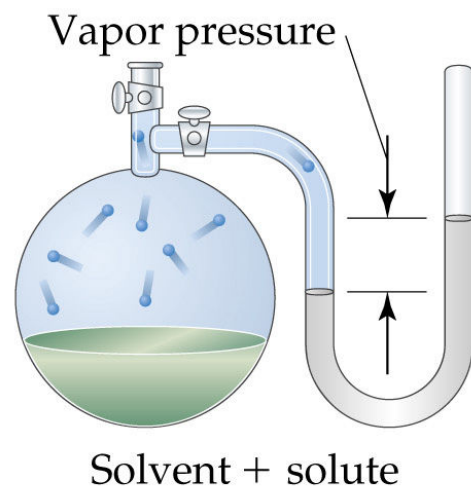
$$\Delta P = P^* - P^* x_{\text{solvente},liq}$$

$$\Delta P = P^* (1 - x_{\text{solvente},liq})$$

$$\Delta P = P^* x_{\text{solute},liq}$$

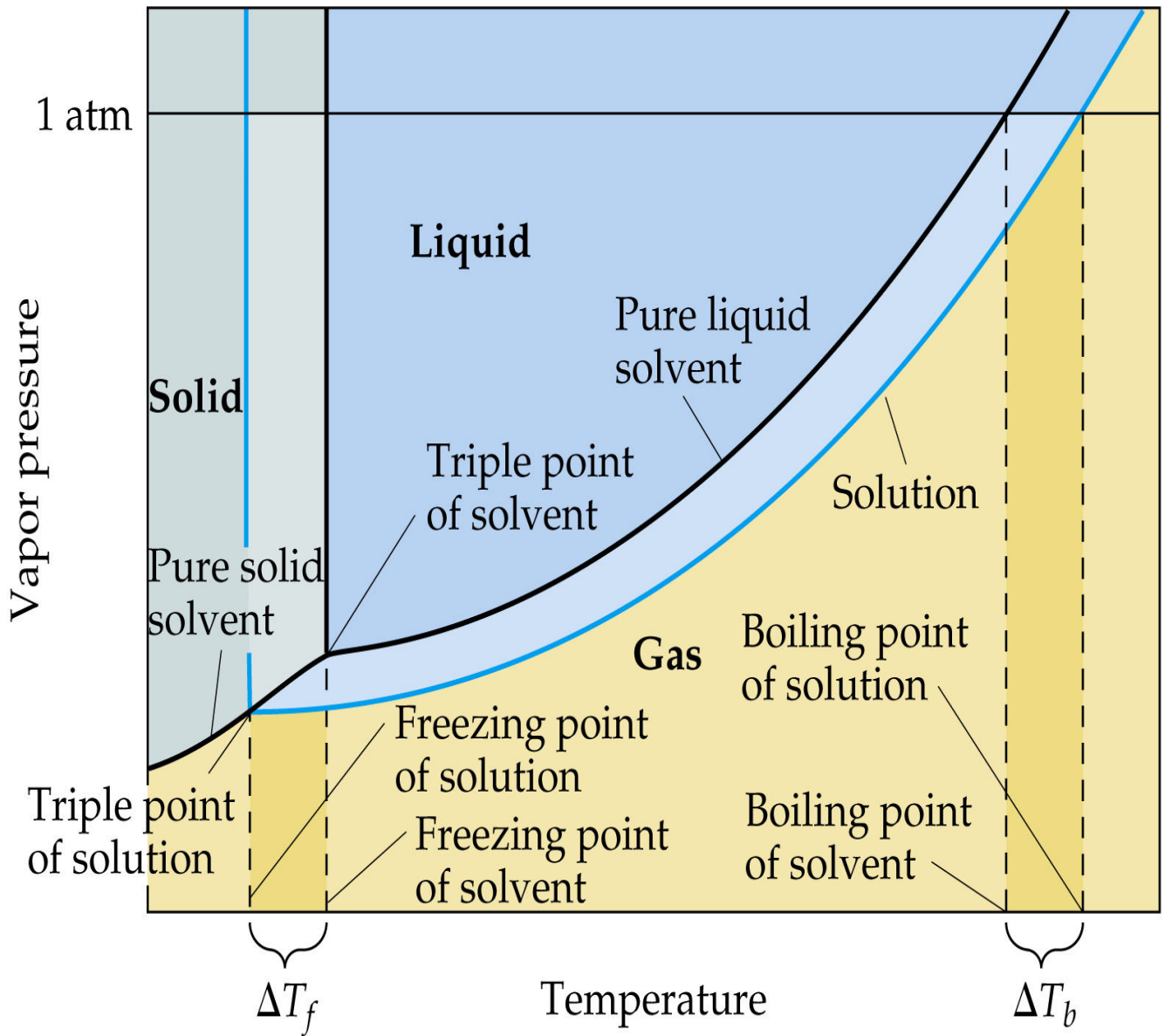


(a)

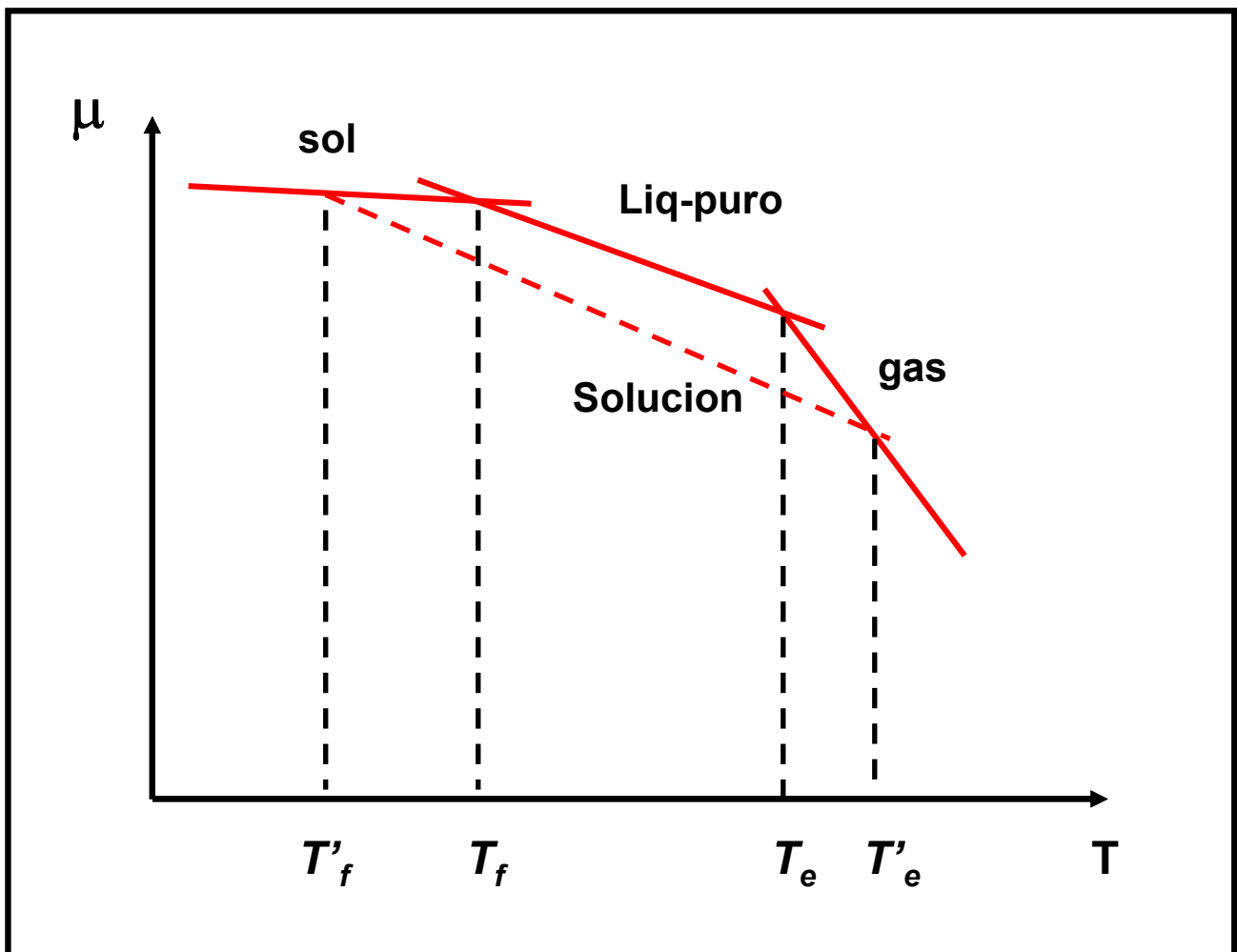


(b)

Cambios de T_f y T_e



Una explicación desde μ



$\mu(\text{soluc}) < \mu(\text{solvente puro})$ debido a la entropía de mezcla

El descenso de μ estabiliza la solución disminuyendo la tendencia del componente a escapar de la solución hacia la fase gaseosa o sólida

Descenso crioscópico aumento ebulloscópico

$$T_e - T_e^0 = K_e m_{\text{solute}}$$
$$K_e = \frac{M_A R (T_e^0)^2}{\Delta H_{\text{vap}}^A}$$

$$T_f^0 - T_f = K_f m_{\text{solute}}$$
$$K_f = \frac{M_A R (T_f^0)^2}{\Delta H_{\text{fus}}^A}$$

- Las ecuaciones son válidas para soluciones diluidas de solutos no volátiles.
- Notar que las constantes dependen del solvente.
- Notar que los ΔT sólo dependen de la molalidad total de soluto.

Datos típicos sobre K_f y K_e

TABLE 13.4 Molal Boiling-Point-Elevation and Freezing-Point-Depression Constants

Solvent	Normal Boiling Point (°C)	K_b (°C/m)	Normal Freezing Point (°C)	K_f (°C/m)
Water, H ₂ O	100.0	0.51	0.0	1.86
Benzene, C ₆ H ₆	80.1	2.53	5.5	5.12
Ethanol, C ₂ H ₅ OH	78.4	1.22	-114.6	1.99
Carbon tetrachloride, CCl ₄	76.8	5.02	-22.3	29.8
Chloroform, CHCl ₃	61.2	3.63	-63.5	4.68

Si tuviera que determinar un peso molecular midiendo un ΔT ,
¿Qué propiedad mediría ΔT_f o ΔT_e ?

Solubilidad vs T

Supongamos que A puro congela fuera de una solución de B en A

$$\mu_{A,soluc}(T_f, P) = \mu_{A,solido}^*(T_f, P)$$

$$\mu_{A,liq}^*(T_f, P) + RT \ln x_{A,liq} = \mu_{A,solido}^*(T_f, P)$$

si $P=1 \text{ atm}$

$$\ln x_{A,liq} = \frac{\bar{G}_{A,solido}^*(T_f) - \bar{G}_{A,liq}^*(T_f)}{RT_f} = -\frac{\Delta \bar{G}_{A,fusion}(T_f)}{RT_f}$$

$$\text{siendo } \left(\frac{\partial \bar{G}^*}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}^*$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{A,fusion}}{\partial T_f} \right)_P = \left(\frac{\partial (\bar{G}_{A,liq}^* - \bar{G}_{A,solido}^*)}{\partial T_f} \right)_P = -\bar{S}_{A,liq}^* + \bar{S}_{A,solido}^* = -\Delta \bar{S}_{A,fusion}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln x_{A,liq}}{\partial T_f} \right)_P = \frac{\Delta \bar{S}_{A,fusion}}{RT_f} + \frac{\Delta \bar{G}_{A,fusion}}{RT_f^2} =$$

$$= \frac{T_f \Delta \bar{S}_{A,fusion} + (\Delta \bar{H}_{A,fusion} - T_f \Delta \bar{S}_{A,fusion})}{RT_f^2} = \frac{\Delta \bar{H}_{A,fusion}}{RT_f^2}$$

$$d \ln x_{A,liq} = \left(\frac{\Delta \bar{H}_{A, fusion}}{RT_f^2} \right) dT_f$$

$$\ln \frac{x_{A,2}}{x_{A,1}} = \int_1^2 \frac{\Delta \bar{H}_{A, fusion}}{RT_f^2} dT_f$$

si el estado 1 es A puro

$$\ln x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta \bar{H}_{A, fusion}}{RT_f^2} dT_f$$

Si reemplazamos A por B

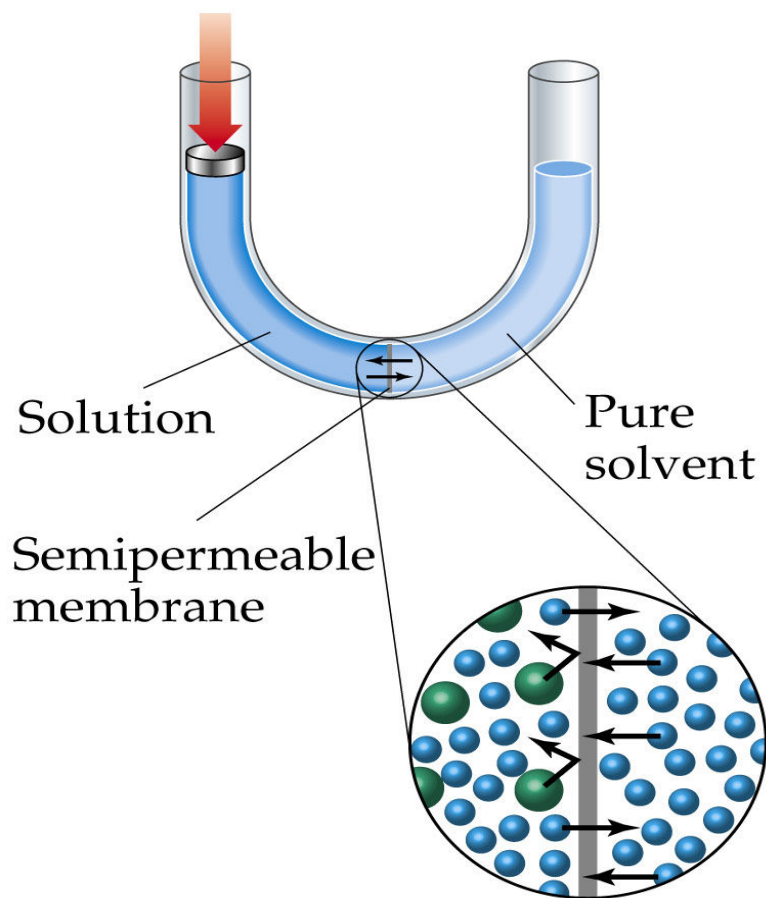
$$\ln x_B = \frac{\Delta \bar{H}_{B, fusion}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,B}^*} - \frac{1}{T} \right)$$



solubilidad

Presión osmótica I

Applied pressure, π , stops net movement of solvent.



- Para evitar el pasaje de solvente puro hacia la solución es necesario aplicar una presión extra sobre la solución.
- La presión extra que debe aplicarse se denomina presión osmótica π .

Presión osmótica II

$$\mu_A(\text{scion}, T, P + \pi) = \mu_A(\text{puro}, T, P)$$

$$\mu_A^{(I)}(T, P + \pi) + RT \ln(x_A) = \mu_A^{(I)}(T, P)$$

$$\mu_A^{(I)}(T, P + \pi) - \mu_A^{(I)}(T, P) = -RT \ln(x_A)$$

$$\int_P^{P+\pi} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = \bar{V} \int_P^{P+\pi} dP = -RT \ln(x_A)$$

$$\bar{V} \pi = -RT \ln(x_A)$$

$$\bar{V} \pi \approx -RT(x_A - 1)$$

$$\bar{V} \pi \approx RT x_{sto}$$

$$\bar{V} \pi \approx RT \frac{n_{sto}}{n_A}$$

$$V_A \pi \approx RT n_{sto}$$

$$\pi \approx RT [sto]$$

Ecuación de Van't Hoff

Usos de las propiedades coligativas

- Determinación de pesos moleculares.
 - Se mide ΔT_f o p para una solución formada con una masa conocida de soluto.
- Determinación de grados de asociación.
 - Se mide ΔT_f o p para una solución formada con una masa conocida de soluto cuyo PM es conocido.
- Obtención de atmósferas de humedad controlada.

Potencial químico en sistemas reales

Observamos las ecuaciones de los sistemas ideales

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i) \longrightarrow \text{Gas ideal}$$

$$\mu_i^{liq} = \mu_{i,liq}^{(I)}(T, P_{ext}) + RT \ln(x_i) \longrightarrow \text{Cumple Raoult}$$

$$\mu_i^{liq} = \underbrace{\mu_{i,liq}^{(II)}(T, P_{ext}, ste)}_{\text{Independiente de las concentraciones}} + \underbrace{RT \ln(x_i)}_{\text{Dependiente de las concentraciones}} \longrightarrow \text{Cumple Henry}$$

Potencial químico en sistemas reales II

Usamos la misma forma funcional que en los sistemas ideales.

$$\mu_i = \underbrace{\mu_{i,liq}^*}_{\text{Potencial estándar}} + RT \ln \underbrace{(a_i)}_{\text{Actividad o fugacidad}}$$

Potencial estándar
Independiente de
las concentraciones

Actividad o fugacidad
Tiene toda la dependencia
con la composición

- En general a_i (actividad del componente i) depende de las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema.
- Existen diferentes maneras de elegir el potencial estándar μ^* y c/u de ellas conduce a un valor distinto de la actividad

Sistema racional

- Se elige el potencial químico estándar como el potencial químico del líquido puro

$$\mu_{i,liq}^* = \mu_{i,liq}^{(l)}(T, P_{ext}) = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i^0)$$

- Utilidad
 - Solvente de cualquier solución.
 - Cualquier componente de una solución de sustancias molecularmente similares.
- ¿Qué valores toma la actividad?
 - ¿Sus valores son parecidos a los de alguna medida de concentración?

Sistema racional II

$$\mu_i^{real} = \mu_i^{(I)} + RT \ln(a_i^{(I)})$$

$$\mu_i^{ideal} = \mu_i^{(I)} + RT \ln(x_i)$$

$$\mu_i^{real} - \mu_i^{(ideal)} = RT \ln(\gamma_i^{(I)})$$

A medida que $x_i \rightarrow 1$, el componente cumple con mayor exactitud la ley de Raoult.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\mu_i^{real} - \mu_i^{(ideal)}) = 0 = RT \ln(\gamma_i^{(I)})$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\gamma_i^{(I)}) = 1 \Rightarrow \lim_{x_i \rightarrow 1} (a_i^{(I)}) = x_i$$

Si se utiliza el sistema racional a medida que aumenta la fracción molar del componente ésta se parece cada vez más a la actividad.

Sistema práctico

- Se elige el potencial químico estándar como el potencial químico del soluto de una solución idealmente diluida.

$$\mu_{i,liq}^* = \mu_{i,liq}^{(II)}(T, P_{ext}, ste) = \mu_i^0(T) + RT \ln(k_i)$$

- Utilidad
 - Solutos volátiles
- ¿Qué valores toma la actividad?
 - ¿Sus valores son parecidos a los de alguna medida de concentración?

Sistema práctico II

$$\mu_i^{real} = \mu_i^{(II)} + RT \ln(a_i^{(II)})$$

$$\mu_i^{id-dil} = \mu_i^{(II)} + RT \ln(x_i)$$

$$\mu_i^{real} - \mu_i^{(id-dil)} = RT \ln(\gamma_i^{(II)})$$

A medida que $x_i \rightarrow 0$, el componente cumple con mayor exactitud la ley de Henry.

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i^{real} - \mu_i^{(id-dil)}) = 0 = RT \ln(\gamma_i^{(II)})$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (\gamma_i^{(II)}) = 1 \Rightarrow \lim_{x_i \rightarrow 0} (a_i^{(II)}) = x_i$$

Si se utiliza el sistema práctico a medida que disminuye la fracción molar del componente ésta se parece cada vez más a la actividad.

Escala de actividades en bioquímica

- Muchas especies de interés en bioquímica contienen grupos ionizables.
- Existen en solución como una mezcla de especies. Ej: fosfato: PO_4^{3-} , PO_4H^{-2} , $\text{PO}_4\text{H}_2^{-1}$, PO_4H_3 .
- La concentración de cada especie depende del pH, de T, de la fuerza iónica, etc.
- Es “complicado” calcular la concentración de cada especie.
- Para ahorrar tiempo se definió el estado estándar en bioquímica que usa las concentraciones analíticas en lugar de las concentraciones reales en solución.

Estado estándar en bioquímica II

- Se define a $\text{pH}=7$, $T=37^\circ\text{C}$, $[\text{Mg}^{++}] = 10^{-3}$ y fuerza iónica 0.25
- Se simboliza con un símbolo “'”. Ej $\Delta G_r'$.
- La actividad se expresa en una escala de concentraciones molares “analíticas”.
- Para el protón, la actividad es 1.0 a $\text{pH}=7$.

¿Cómo se logra esta transformación?

Consideramos el ejemplo del ácido acético.



$$K_a = [Ac^-][H_3O^+]/[AcH]$$

$$C_{AcH} = [AcH] + [Ac^-]$$

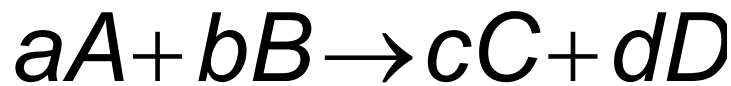
$$[Ac^-] = f(pH, T)C_{AcH}$$

$$f(pH, T) = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

$$\mu_{Ac^-} = \mu_{Ac^-}^c + RT \ln [Ac^-]$$

$$\mu_{Ac^-} = \mu'_{Ac^-} + RT \ln C_{AcH}$$

Equilibrio químico



Avance de reacción: $\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$

A T y P constante

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Usando: $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ obtenemos

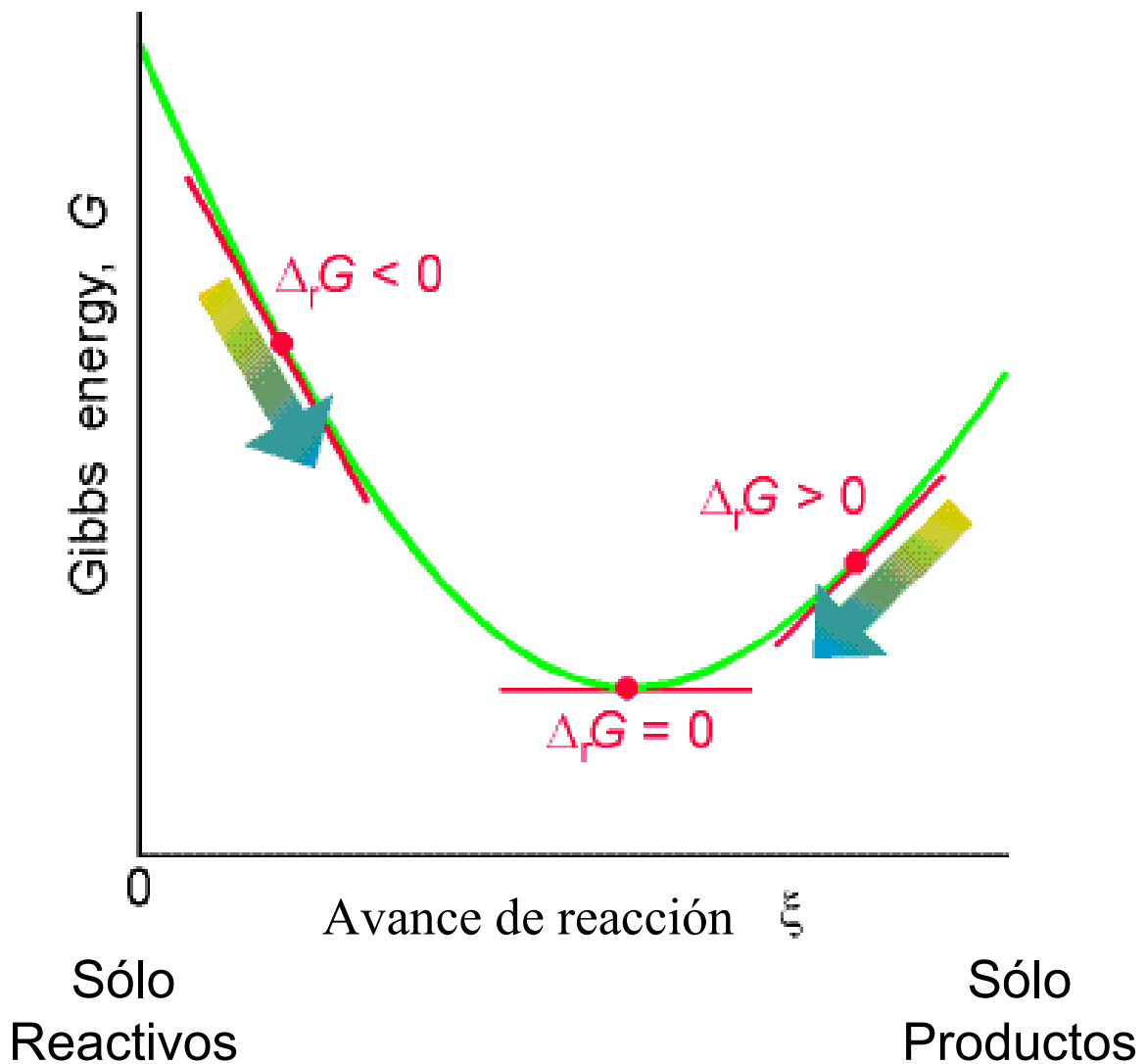
$$dG = \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi$$

en el eq.

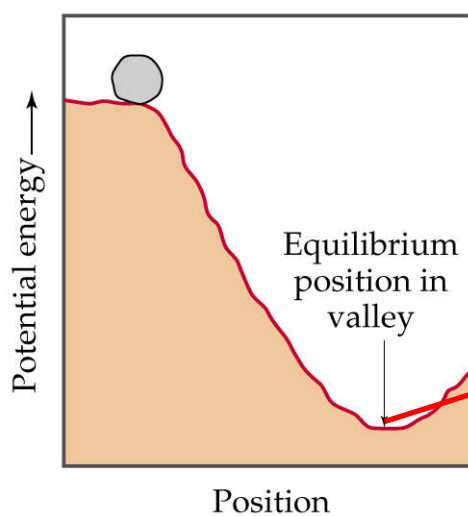
$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

$$dG = \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi$$

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



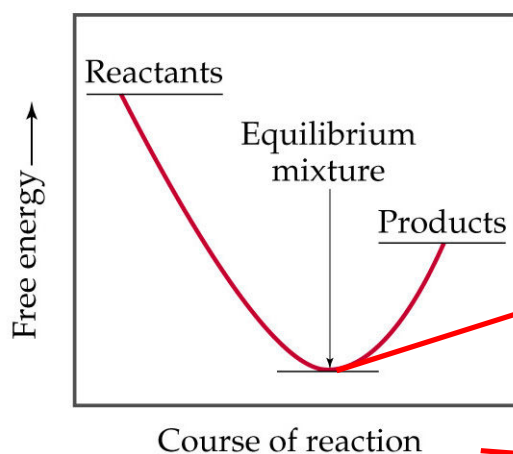
Analogía con la energía potencial



(a)

Equilibrio mecánico

$$F = -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) = 0$$



(b)

Equilibrio químico

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$$

ξ

Sobre el avance de reacción

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

- El valor de ξ es el mismo cualquiera sea el componente i que usemos para calcularlo.
- Cuando desaparecen reactivos y se generan productos $\xi > 0$.
- Cuando desaparecen productos y se generan reactivos $\xi < 0$.

Desequilibrio químico

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

- Si $\Delta G_r < 0 \rightarrow d\xi > 0 \rightarrow$ la reacción ocurre espontáneamente como está escrita.
- Si $\Delta G_r > 0 \rightarrow d\xi < 0 \rightarrow$ la reacción ocurre espontáneamente en sentido opuesto a como está escrita.
- Si $\Delta G_r = 0$ el sistema no puede disminuir G de ninguna manera \rightarrow permanece en equilibrio.

La constante termodinámica de equilibrio

Para saber si el sistema está o no en equilibrio, o para saber hacia dónde va a evolucionar, es necesario conocer

$$\Delta G_r = \sum_i \mu_i \nu_i$$

Necesitamos una expresión para ΔG_r en función de la composición de la mezcla.

Es aquí donde utilizamos las expresiones que hemos desarrollado para μ_i

La constante de equilibrio II

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \nu_i$$

$$\mu_i = \underbrace{\mu_{i,liq}^0}_{\text{Potencial estándar}} + \underbrace{RT \ln(a_i)}_{\text{Actividad o fugacidad}}$$

Potencial estándar
Independiente de
las concentraciones

Actividad o fugacidad
Tiene toda la dependencia
con la composición

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Cociente arbitrario
de reacción

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Independiente
de las concentraciones

Dependiente
de las concentraciones

La constante de equilibrio III

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_{eq} = 0$$

$$Q_{eq} = \exp^{-\Delta G^0/RT}$$

Cociente de funciones de la concentración Término independiente de las concentraciones

Es una constante si la temperatura es constante

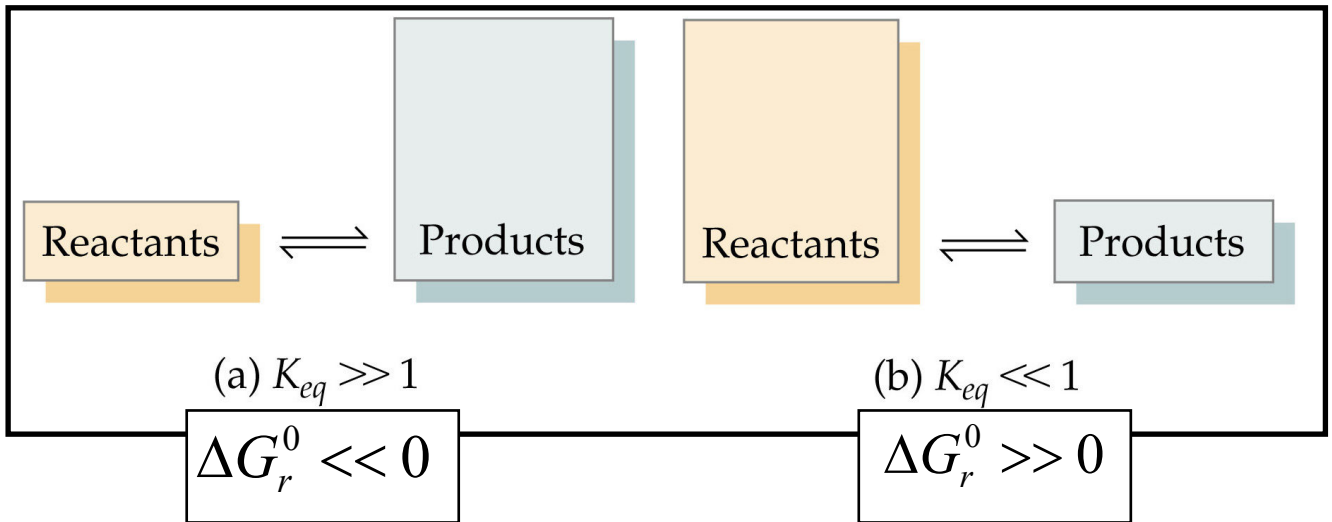
$$K_a = \exp^{-\Delta G_r^0/RT}$$
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln(K_a)$$

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q}{K_a}$$

Algunos comentarios sobre K_a

- Depende de cómo hayamos escrito la reacción.
 - Ej: si multiplicamos los coeficientes estequiométricos por 2, K_a se eleva al cuadrado.
- Depende de la escala usada para medir las actividades de los componentes.
- Cambia su valor si se modifican los parámetros que determinan los potenciales estándar:
 - T es el más importante.
 - Identidad del solvente para reacciones en solución.
 - P_{ext} (aunque esta dependencia es leve y usualmente se desprecia).

¿Qué nos indican K_a y ΔG_r^0 ?



- K_a y ΔG_r^0 NO nos dicen si una reacción va a ocurrir o no en determinadas condiciones.
- Pero nos indican si, cuando la reacción alcanza el equilibrio, predominan los reactivos o los productos.

Dependencia de K_a con T

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta G_r^0}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_r^0}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta G_r^0}{R} \left(\frac{\partial 1/T}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S_r^0}{RT} + \frac{\Delta G_r^0}{RT^2} = \frac{T\Delta S_r^0 + \Delta G_r^0}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

Dependencia de K_a con T II

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

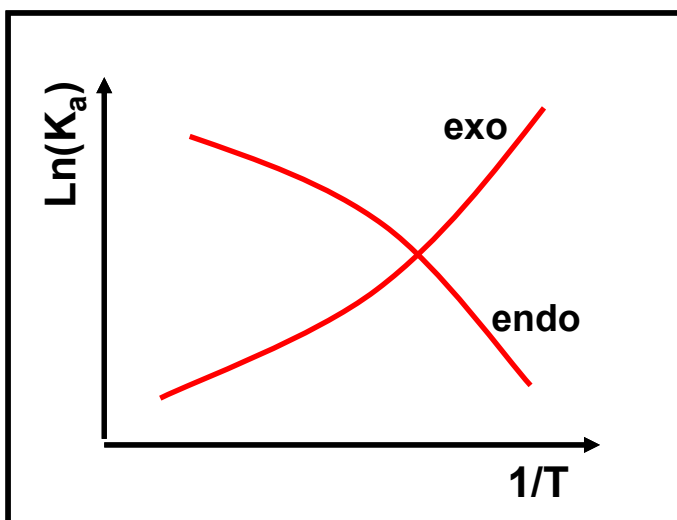
Si $\Delta H_r^0 > 0$ la derivada es positiva.
El \ln de K_a y por lo tanto K_a aumentan
al aumentar T .

Si $\Delta H_r^0 < 0$ la derivada es negativa.
El \ln de K_a y por lo tanto K_a disminuyen
al aumentar T .

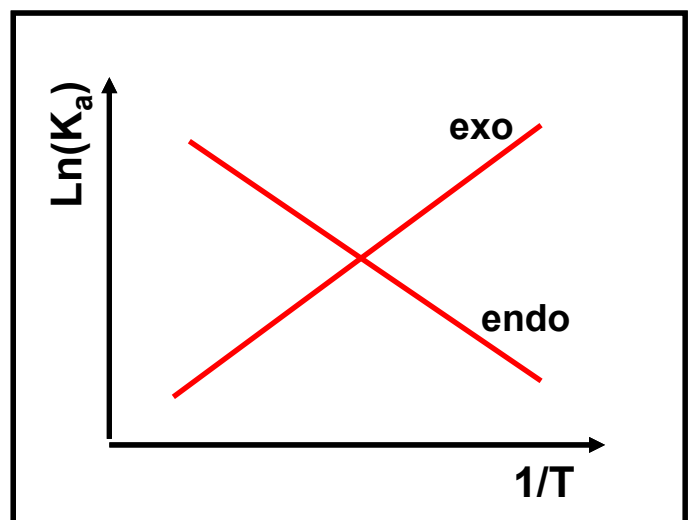
$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial 1/T} \right)_P = -\frac{\Delta H_r^0}{R}$$

¿Cómo haría para determinar ΔH_r^0 a
partir de determinaciones de K_a a
distintas temperaturas?

Si ΔH_r^0 depende de T .
Si el intervalo de T es grande.

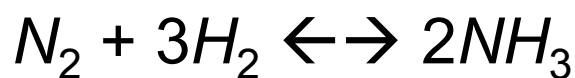
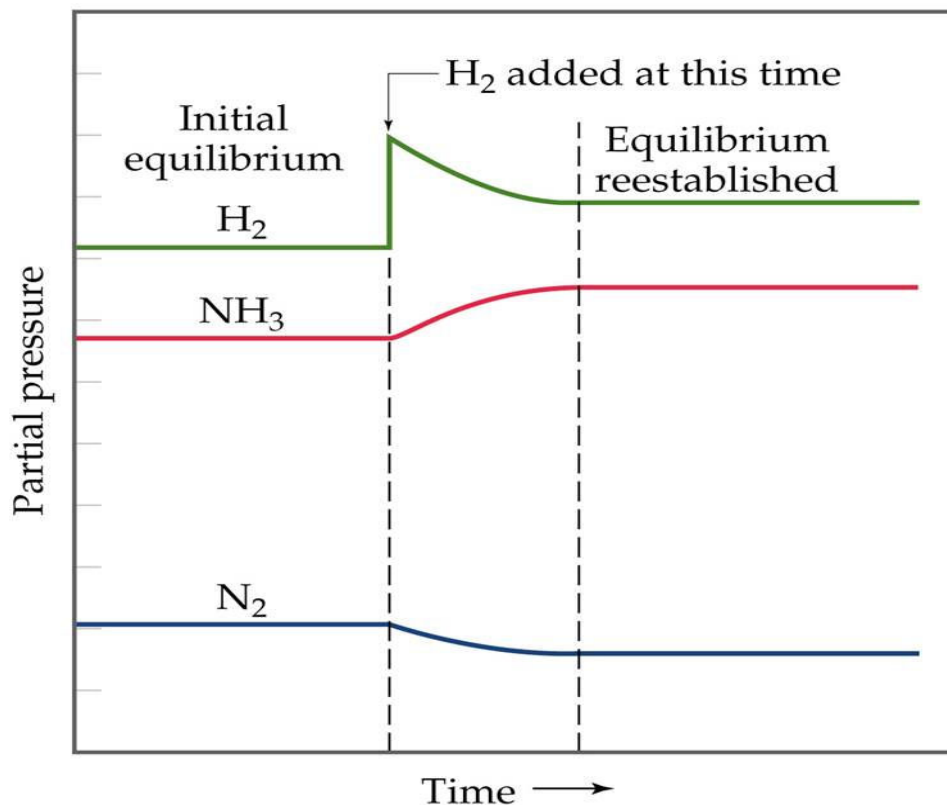


Si ΔH_r^0 no depende de T .
Si el intervalo de T es chico.



¿Cómo perturbar a un sistema en equilibrio?

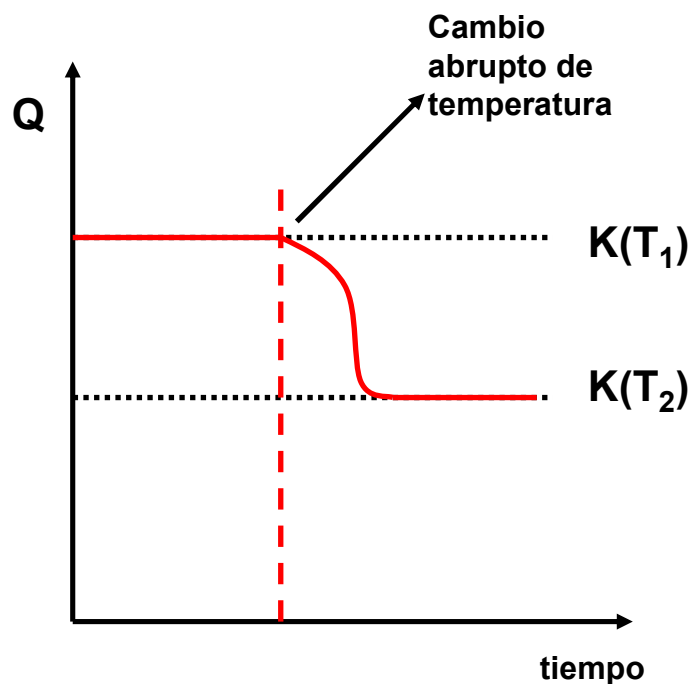
- Cambiar la composición del sistema (cambia Q):
 - Agregar o quitar, reactivos o productos.
- Cambiar las condiciones (cambia K_a):
 - Temperatura.
 - Solvente.
 - Presión (relevante para fase gaseosa).



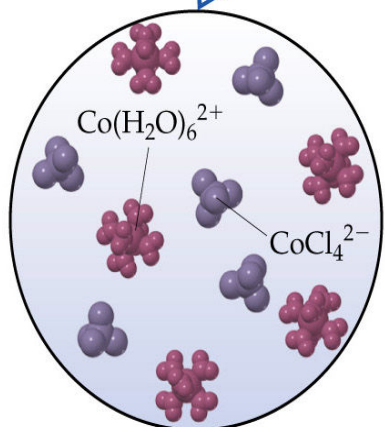
Notar que las concentraciones en (I) y (III) son diferentes.

Cambios en K_a

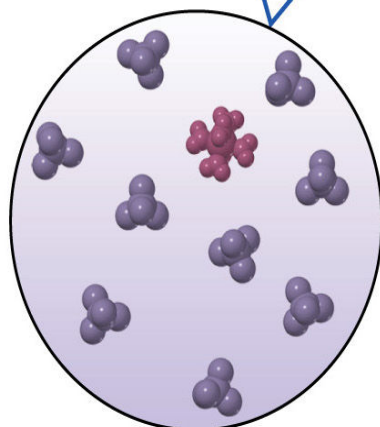
- Consideremos como ejemplo una reacción exotérmica.
- ¿Qué ocurre si en determinado momento aumentamos la temperatura?



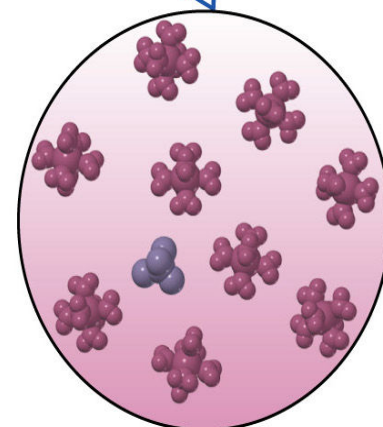
¿Cómo sería un gráfico de concentraciones en función del tiempo?



(a) At room temperature both the pink $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and blue CoCl_4^{2-} ions are present in significant amounts, giving a violet color to the solution.



(b) Heating the solution shifts the equilibrium to the right, forming more blue CoCl_4^{2-} .



(c) Cooling the solution shifts the equilibrium to the left, toward pink $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Procesos acoplados

Consideramos 1° la complejación de pireno con citosina en solución acuosa



$$\Delta G_r = \mu_{PC}^{scion} - (\mu_P^{scion} + \mu_C^{scion}) = 0$$

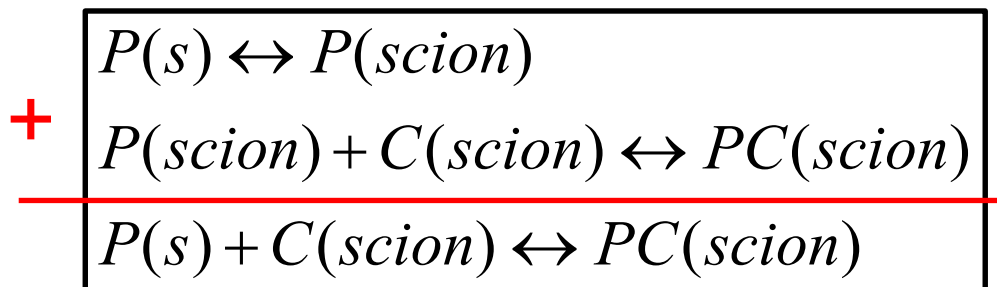
$$\mu_{PC}^{0,scion} - (\mu_P^{0,scion} + \mu_C^{0,scion}) = -RT \ln \left(\frac{a_{PC}^{scion}}{a_P^{scion} a_C^{scion}} \right)$$


$$\Delta G_r^0$$


$$K$$

Procesos acoplados II

Sin embargo si el pireno en solución está en equilibrio con pireno sólido, tenemos dos equilibrios acoplados



$$\Delta G_r = \mu_{PC}^{scion} - \mu_C^{scion} - \mu_P^s = 0$$

$$\mu_{PC}^{0,scion} - \mu_C^{0,scion} - \mu_P^{0,s} = -RT \ln \left(\frac{a_{PC}^{scion}}{a_C^{scion}} \right)$$

$$\Delta G_r^0$$

$$K'$$

Notar que el valor y el significado de K no son iguales a los de la situación anterior.

Procesos acoplados III

$$K = \frac{a_{PC}^{scion}}{a_P^{scion} a_C^{scion}}$$

Cuando no hay equilibrio con el pireno sólido la actividad del pireno en solución puede tomar infinitos valores

$$K = \frac{a_{PC}^{scion}}{s_P^{scion} a_C^{scion}}$$

Cuando hay equilibrio con el pireno sólido la actividad del pireno en solución debe ser igual a la solubilidad del pireno
Tiene un valor constante a T=cte.

$$K' = K s_P^{scion} = \frac{a_{PC}^{scion}}{a_C^{scion}}$$

Multiplicando las dos constantes (K y s_P) obtenemos una nueva constante que es la constante de equilibrio cuando el pireno en solución está en equilibrio con P sólido.

Resumen de ecuaciones

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{react}}^0}{RT^2}$$

$$\nu_{\text{react}} \mu_{\text{react}} = \nu_{\text{prod}} \mu_{\text{prod}}$$

$$\frac{\partial \ln x}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fus}}}{RT^2}$$

$$\mu_{A,\text{solido}}^* = \mu_{A,\text{soluc}}$$

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{RT^2}$$

$$d\mu_{\text{fase1}} = d\mu_{\text{fase2}}$$

Repaso electroquímica

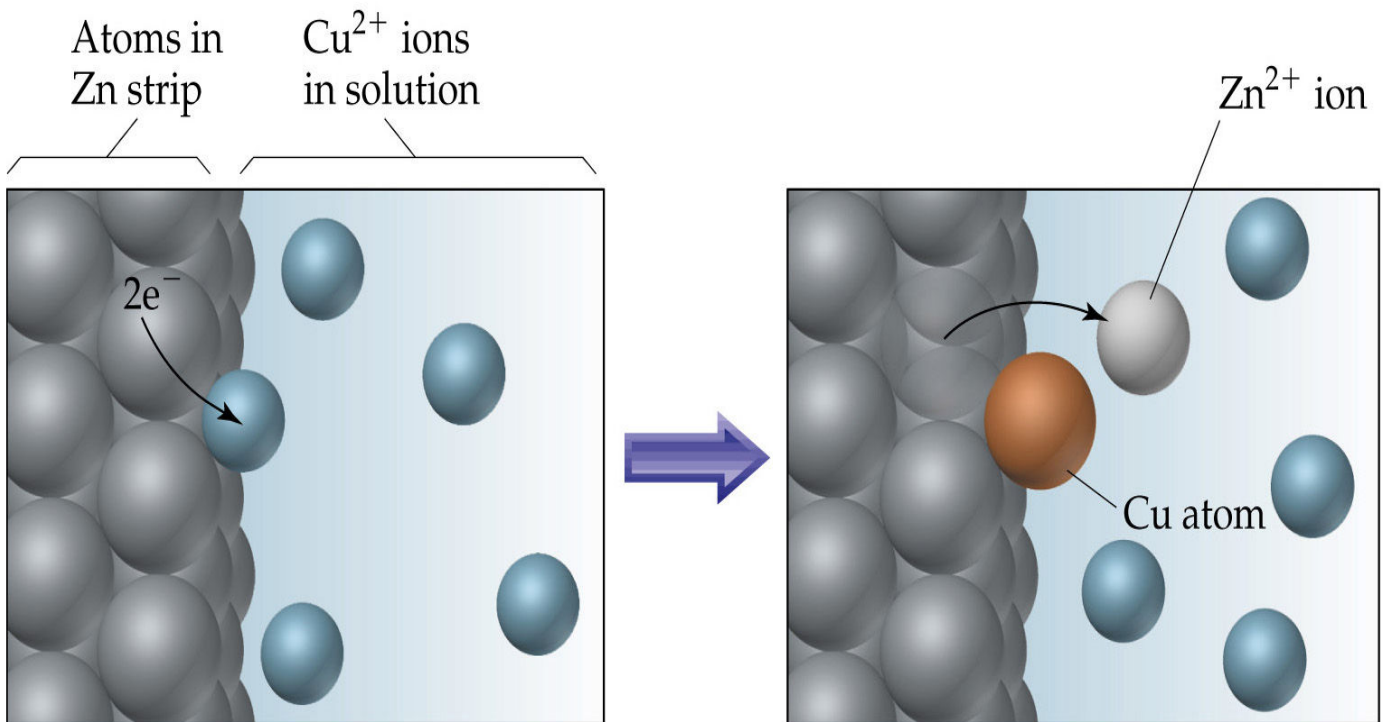
- Reacción redox: reacción en la que un reactivo reduce su número de oxidación mientras que otro lo aumenta.
- El reactivo que gana electrones se reduce, disminuye su número de oxidación.
- El reactivo que pierde electrones se oxida, aumenta su número de oxidación

Repaso electroquímica

- Una reacción redox típica es la oxidación de Zn^0 por Cu^{++} .
- Si se coloca una cinta de Zn^0 en una solución de Cu^{++} se observa la disolución de la cinta de Zn^0 y la formación de un depósito de Cu^0 .

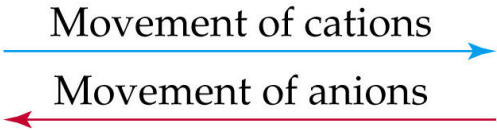
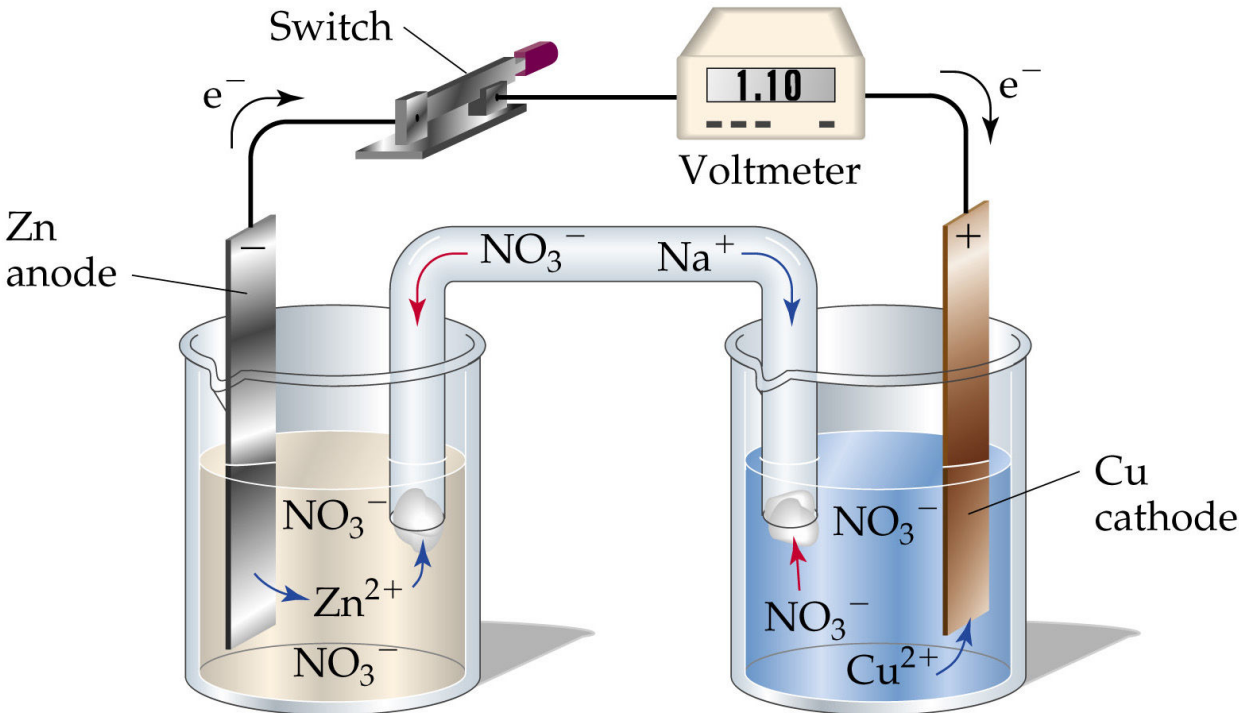


Visión atómica del proceso



La tendencia del Zn^0 a darle los electrones al Cu^{++} puede usarse para hacer trabajo sobre el entorno – hacemos circular corriente por un circuito externo.

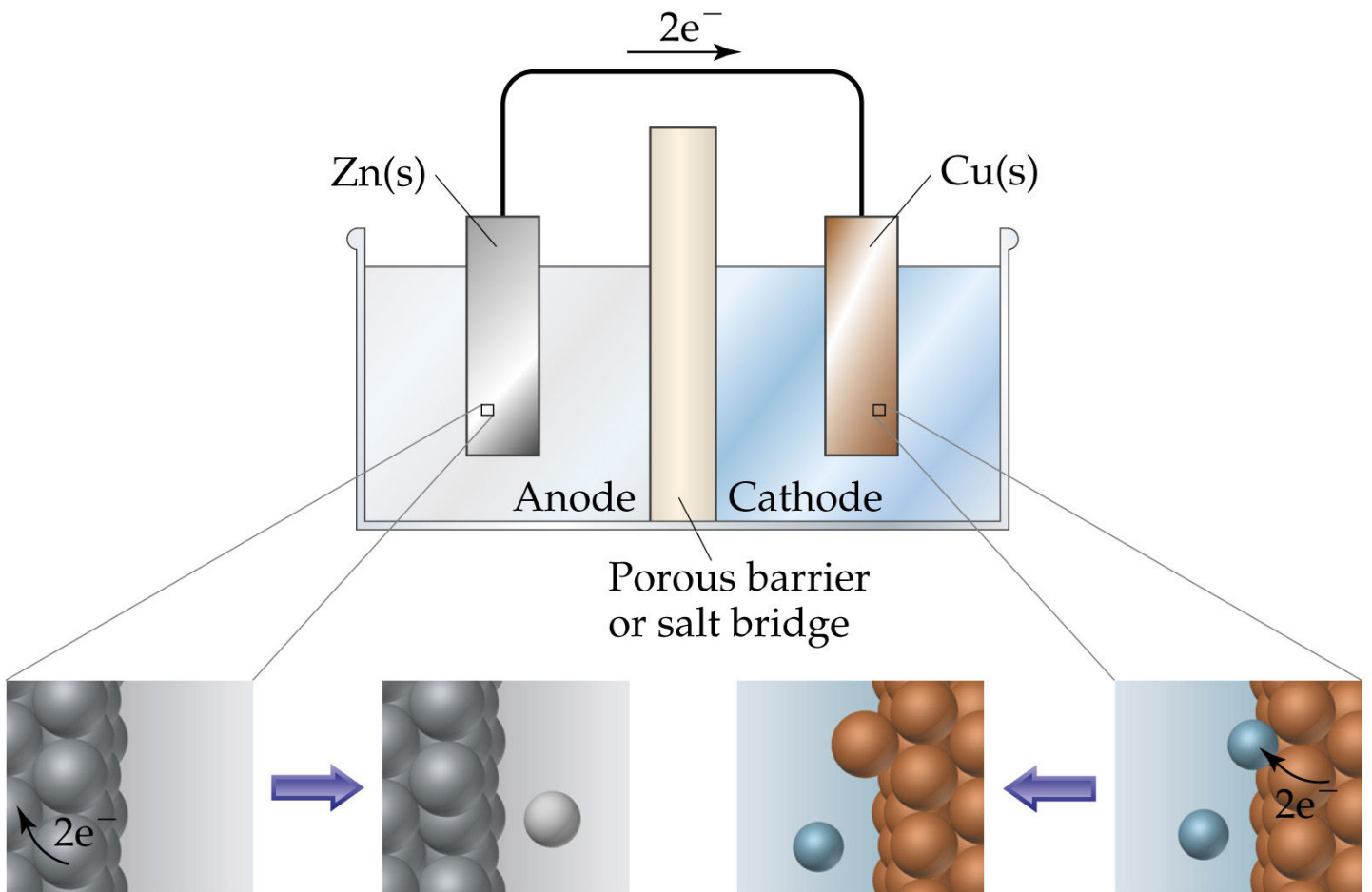
Celda voltaica



Celda voltaica II

- El electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo.
- El electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo.
- Los electrones fluyen por el circuito externo desde el ánodo al cátodo.
- El potencial eléctrico del cátodo es positivo con respecto al ánodo.
- En el circuito externo la conducción de la corriente es electrónica.
- En las soluciones la conducción de la corriente es iónica.

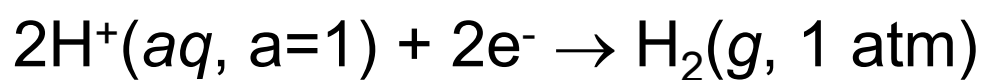
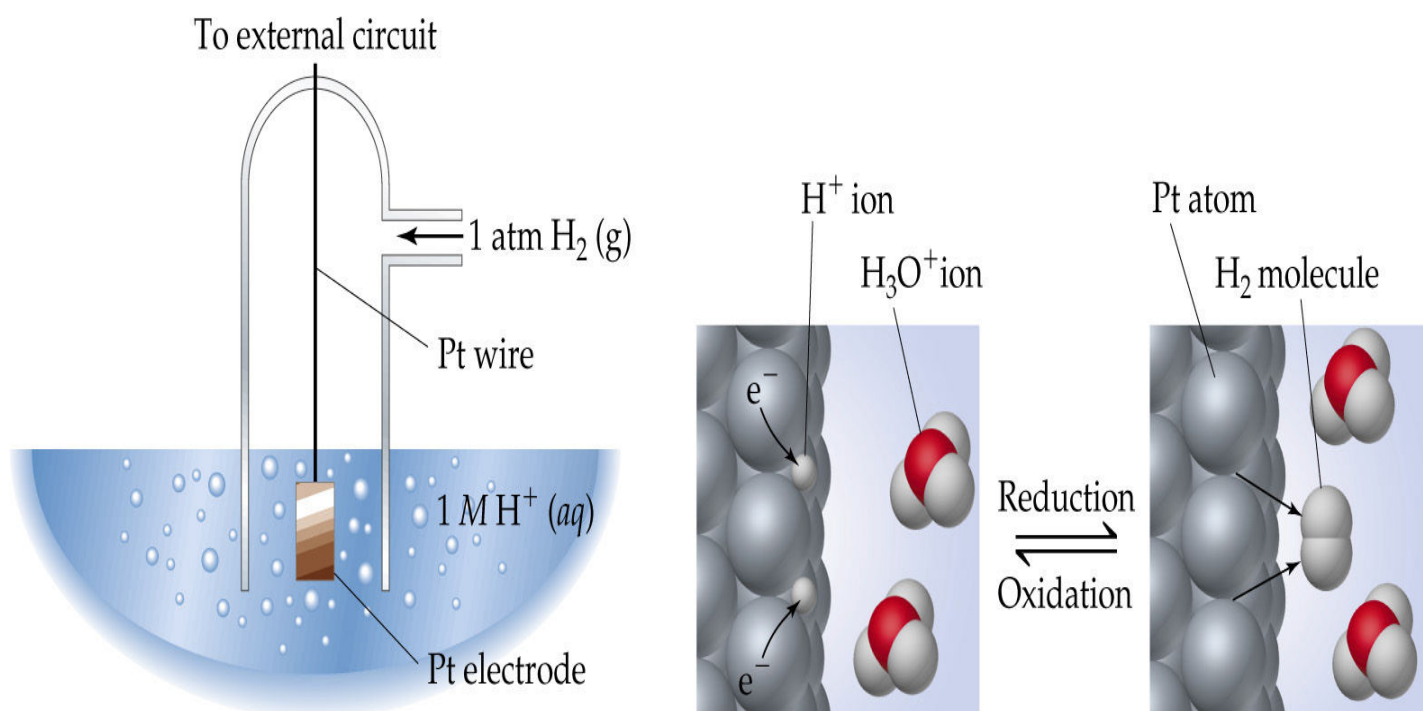
Celda voltaica III



FEM de una celda

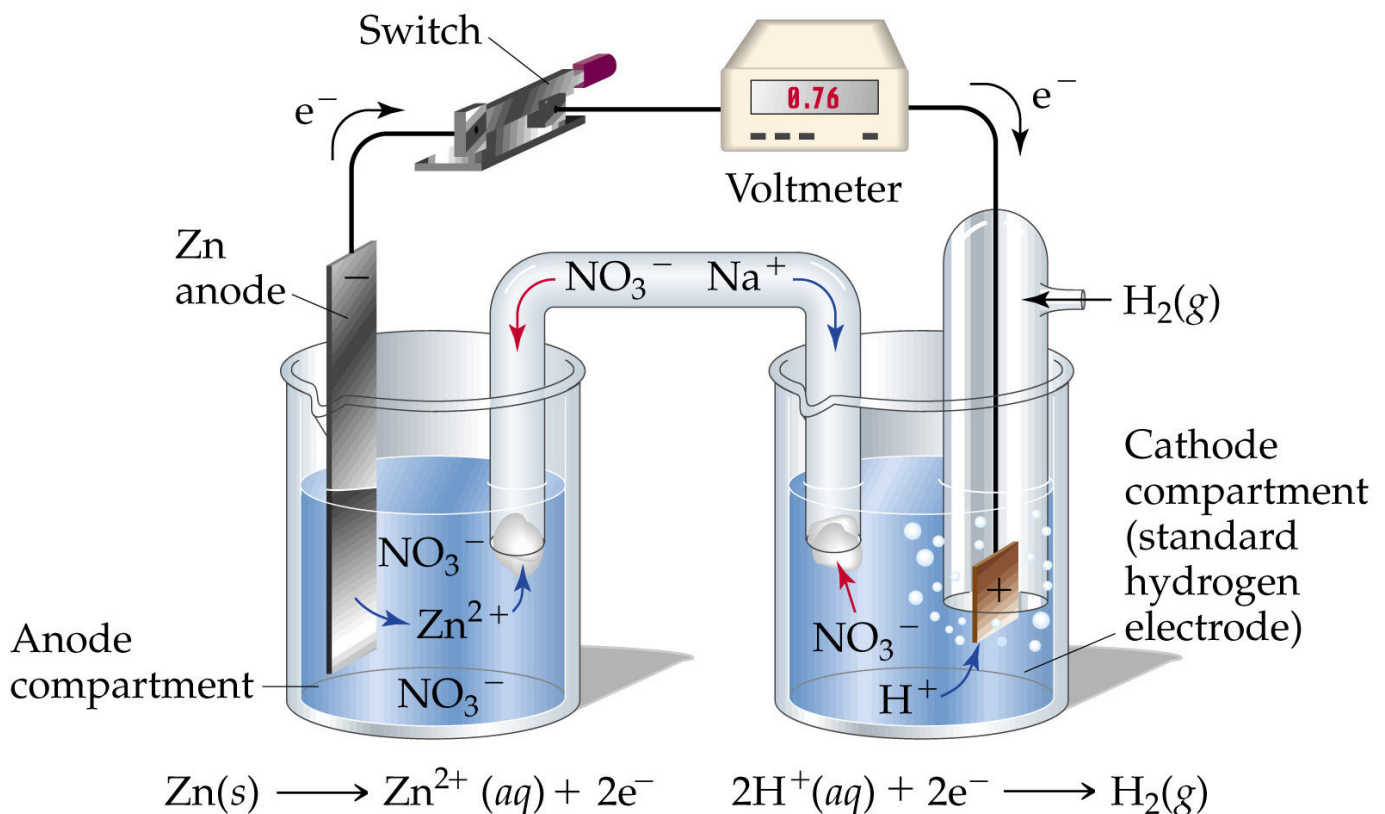
- Es la diferencia de potencial que se debe aplicar entre los bornes de la celda para evitar que circule corriente por el circuito externo.
- Para soluciones de actividad 1 en la especie activa y a 25°C la fem de la celda se denomina fem o potencial estándar.
- Los potenciales estándar de cualquier celda se pueden determinar a partir de datos tabulados que corresponden a celdas formadas por el electrodo en cuestión y el electrodo normal de hidrógeno.

Electrodo normal de hidrógeno



El electrodo normal de hidrógeno

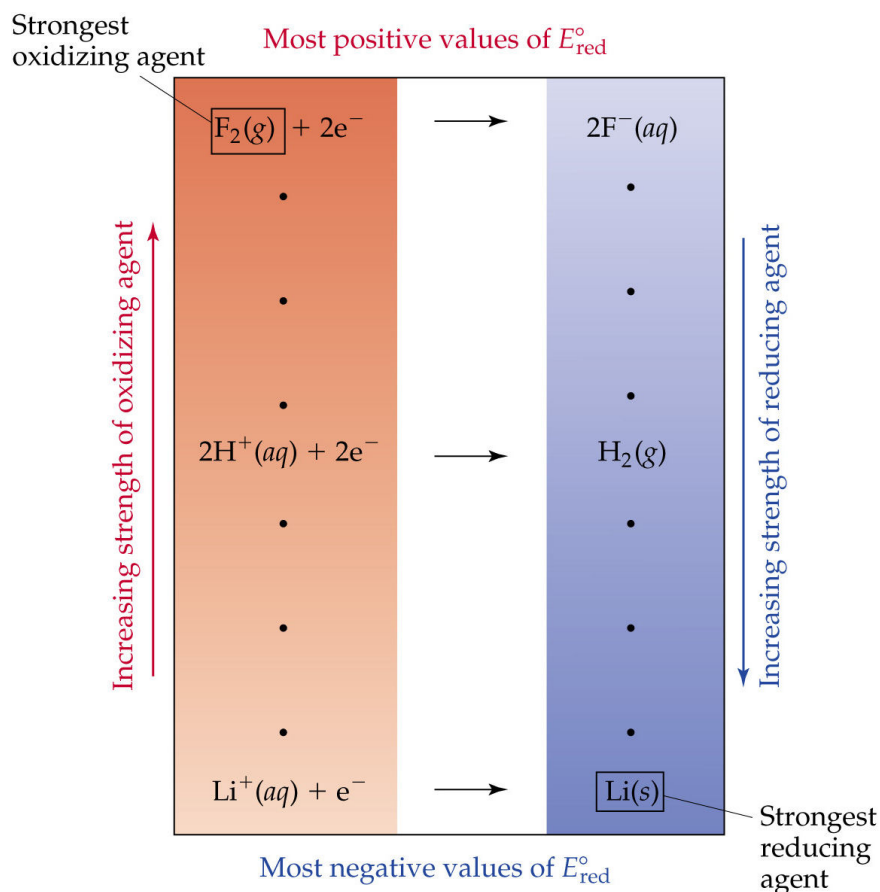
- Al electrodo de hidrógeno se le asigna un potencial estándar de cero.
- Si el electrodo de H funciona como cátodo la fem de la pila es negativa.
- Si el electrodo de H funciona como ánodo la fem de la pila es positiva.



Potenciales estándar de reducción

TABLE 20.1 Standard Reduction Potentials in Water at 25°C

Potential (V)	Reduction Half-Reaction
+2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1.51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0.96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0.68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0.59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0.83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1.66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$



Energía libre y trabajo útil

Consideramos un sistema en equilibrio térmico y mecánico con un entorno de P y T constantes. O sea, un sistema a P y T constantes.

$$G = E + PV - TS$$

$$dG = dE + d(PV) - d(TS)$$

$$dG = dE + PdV - TdS$$


$$dE = \delta q + \delta w$$

$$dE = \delta q + \delta w_{PV} + \delta w^*$$

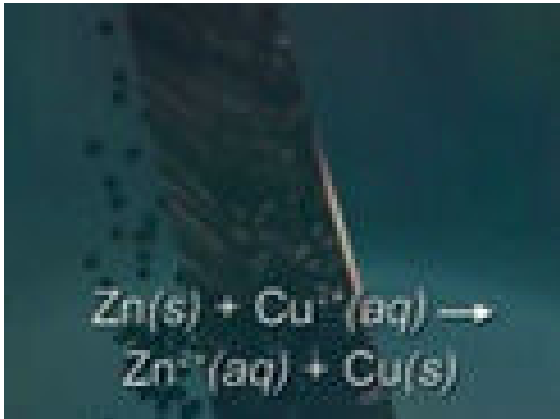
$$dE \leq T dS + \delta w_{PV} + \delta w^*$$

$$dE \leq T dS - PdV + \delta w^*$$

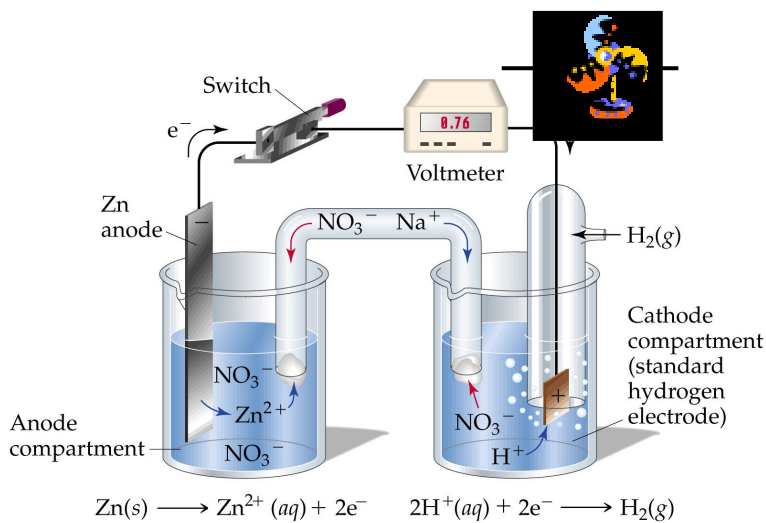
$$dG \leq \delta w^*$$

$$\Delta G \leq w^*$$

Cómo aprovechar la disminución de energía libre



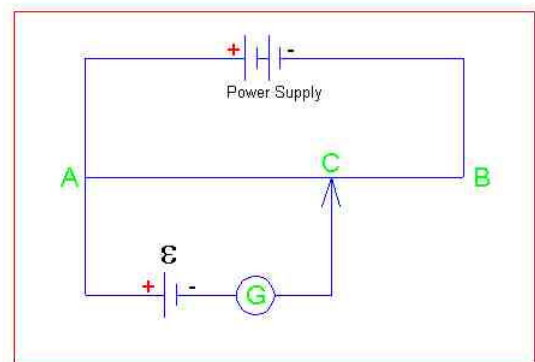
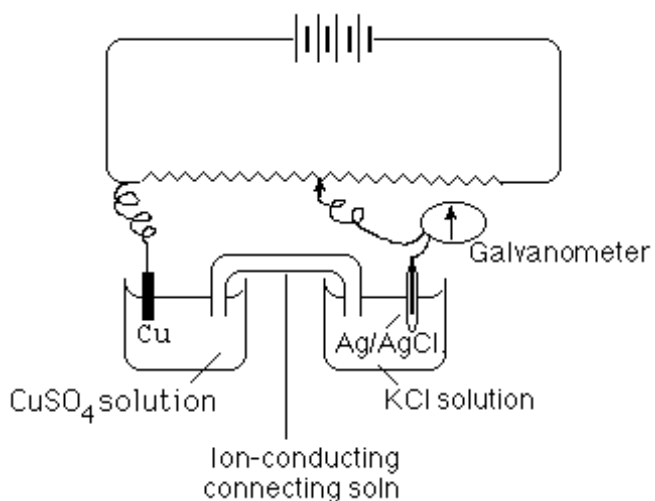
- (a) La energía libre disminuye pero no se hace ningún trabajo en el entorno.



- (b) La energía libre disminuye y parte de esa disminución se usa para hacer trabajo en el entorno.

Cómo lograr que el proceso sea reversible

- Se puede impedir que la reacción ocurra poniendo una pila en oposición.
- Si hay una pequeña diferencia de voltaje la reacción ocurre reversiblemente.
- Un potenciómetro nos permite disponer de una pila en oposición de voltaje variable.
- Éste es el procedimiento que se usa para medir la FEM de la pila.



Ecuación de Nerst

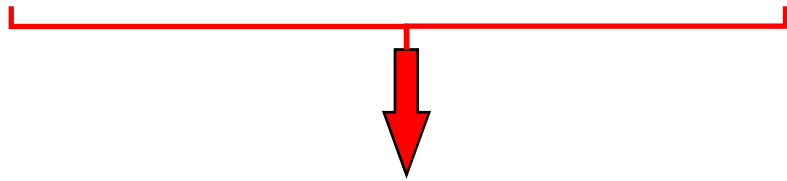
Sirve para calcular teóricamente la FEM de una celda.

$$dG = dw^*$$

Válido en condiciones de reversibilidad

$$dG = \left(\sum_i v_i \mu_i \right) d\xi = \Delta G_r d\xi$$

$$dw^* = -\Delta\phi dq = -\Delta\phi nF d\xi$$


$$\Delta G_r = -nF\Delta\phi$$

$$\Delta\phi = -\frac{\Delta G_r}{nF} = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$
$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Potencial electroquímico

- Sistema electroquímico: sistema que tiene al menos dos fases con distinto potencial eléctrico.
- En sistemas electroquímicos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

Diagram illustrating the components of the electrochemical potential equation:

- Red arrow from $\tilde{\mu}_i$ to "potencial electroquímico"
- Red arrow from μ_i to "potencial eléctrico de la fase"
- Red arrow from $z_i F \phi$ to "Carga del ión"

Equilibrio químico en sistemas electroquímicos

Condición de equilibrio químico

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$$

Si todos los componentes están en la misma fase, esta condición equivale a la ya vista de equilibrio químico

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i &= \sum_i \nu_i (\mu_i + z_i F \phi) = \sum_i \nu_i \mu_i + \nu_i z_i F \phi \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i + F \phi \sum_i \nu_i z_i = \sum_i \nu_i \mu_i \end{aligned}$$

Equilibrio físico en sistemas electroquímicos

Condición de equilibrio físico

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta, \quad \forall i, \quad \forall \alpha \text{ y } \beta$$

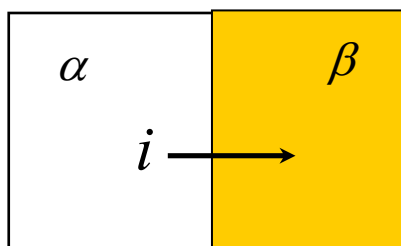
Si todas las fases tienen igual potencial eléctrico, esta condición equivale a la ya vista de equilibrio físico

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \Rightarrow \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta$$

Si $\phi^\alpha = \phi^\beta \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

Transferencia de materia en sistemas electroquímicos

Sistema electroquímico a T y P ctes



$$dG = (\tilde{\mu}_i^\beta - \tilde{\mu}_i^\alpha) dn_i \leq 0$$

ΔG_{trans}

El signo de ΔG_{trans} determina si el sistema está en equilibrio o determina el sentido de la transferencia.

$$\Delta G_{\text{trans}} = (\mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta) - (\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha)$$
$$\Delta G_{\text{trans}} = \Delta G_{\text{trans}}^0 + RT \ln \left(\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) + z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha)$$

Si el solvente es el mismo
 $\Delta G_{\text{trans}}^0 = 0$.