



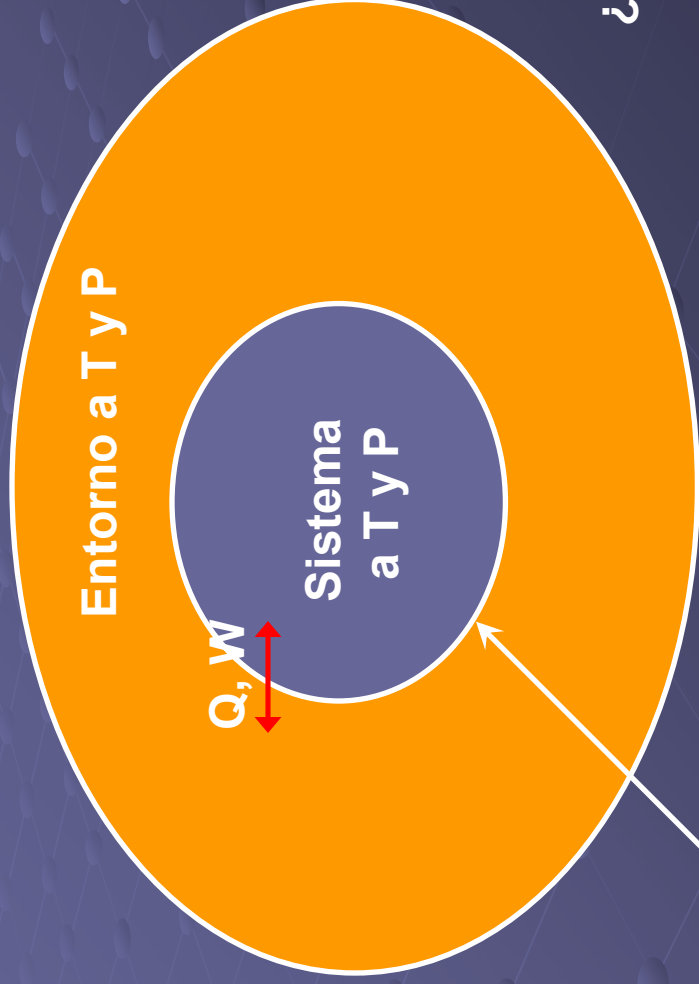
Módulo II

Equilibrio

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.

Esquema



¿Hay equilibrio material?

Pared impermeable, diatérmica y móvil

Clasificación

- Equilibrio material en sistemas cerrados:
 - El número de moles de cada componente en cada fase se mantiene constante.
 - Es un equilibrio dinámico.
- Se subdivide en:
 - Físico o de fases: no hay transferencia de materia de una fase a otra.
 - Químico o reactivo: no hay cambios de composición debido a reacciones químicas.

Propiedad fundamental

- Como vimos en el módulo I, la propiedad fundamental para estudiar equilibrios T y P constantes es G.

$dG < 0$ procesos espontáneos, $dG = 0$ en el equilibrio

- Si algún proceso puede reducir la energía libre del sistema, ese proceso ocurrirá espontáneamente.
- Si la energía libre está en un mínimo, el sistema ha alcanzado el equilibrio.

Variaciones de G

- Comenzamos considerando un sistema que no cambia su composición.

$$G = E + PV - TS$$

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

Necesitamos una expresión para dE

¿Cuánto vale dE ?



$$dE = \delta q_{\text{irrev}} + \delta w_{\text{irrev}} = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}$$

$$dE = TdS - PdV$$

Sistema cerrado
En ausencia de w^*
Sin cambios de composición
irreversibles.

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

$$dE = TdS - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Esta es la expresión para dG para sistemas que no cambian su composición

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

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

- 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.

Sistemas que cambian su composición

- Para sistemas de un componente:

$$G(T, P, n) = n\bar{G}(T, P)$$

- En general para varios componentes:

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \neq n_1\bar{G}_1(T, P) + n_2\bar{G}_2(T, P) + \dots + n_N\bar{G}_N(T, P)$$

- La relación entre G_{total} y los G_i no es sencilla
- Comparar esta propiedad de G idéntico comportamiento de V .

Más sobre variaciones de G

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{T,P,n_j} dn_i^{\alpha}$$

Si no hay cambios de composición

Tiene en cuenta los cambios de composición

Definimos

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{T,P,n_j}$$

Es el potencial químico del componente i en la fase α

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

El potencial químico de i depende de las conc. de los demás componentes

Energía libre molar y potencial químico

- Para un sistema de un componente

$$G(T, P, n) = n\bar{G}(T, P)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} = \bar{G}(T, P)$$

- El potencial químico es igual a la energía libre molar

Energía libre de una mezcla

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

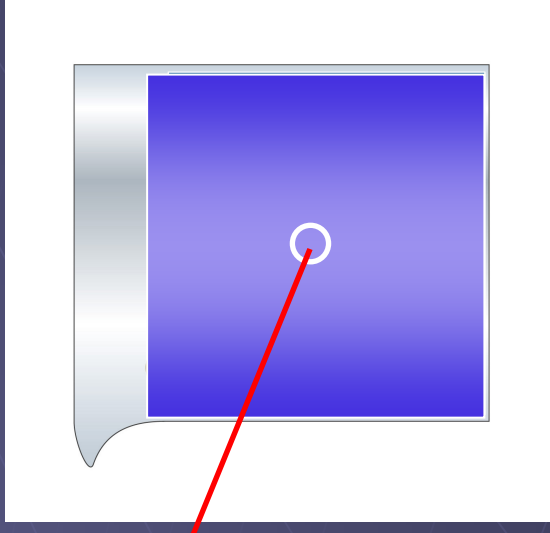
T y P constante, una sola fase

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

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

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

El potencial químico es una energía libre molar efectiva.



Equilibrio de fases

Consideramos 1 componente
y 2 fases a T y P constantes

$$G = G^\alpha + G^\beta$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

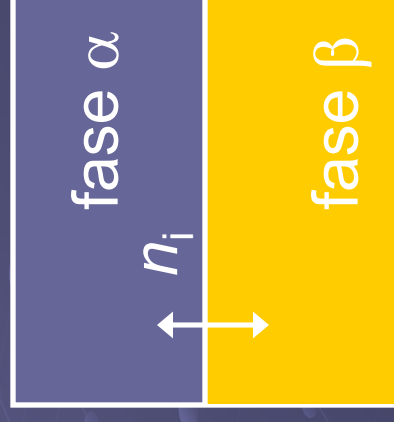
$$dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$dG = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$dG = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

en el equilibrio



¿Y si hay más componentes?

¿Y si hay más fases?

Desequilibrio de fases

$$dG = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

- Si $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$
 - $dn_i^\alpha < 0$ para que $dG < 0$
 - La especie i pasa de la fase α a la β .
- Si $\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$
 - $dn_i^\alpha > 0$ para que $dG < 0$
 - La especie i pasa de la fase β a la α .
- Las sustancias se transfieren espontáneamente de la fase donde tienen mayor μ a donde tienen menor μ .

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}, 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.

$F = N^\circ$ de variables totales – N° de restricciones

$CP+2$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\chi \\ \sum_i x_i^\alpha = 1 \end{array} \right.$$

Restricciones

$C(P-1)$

P

Regla de las fases III

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

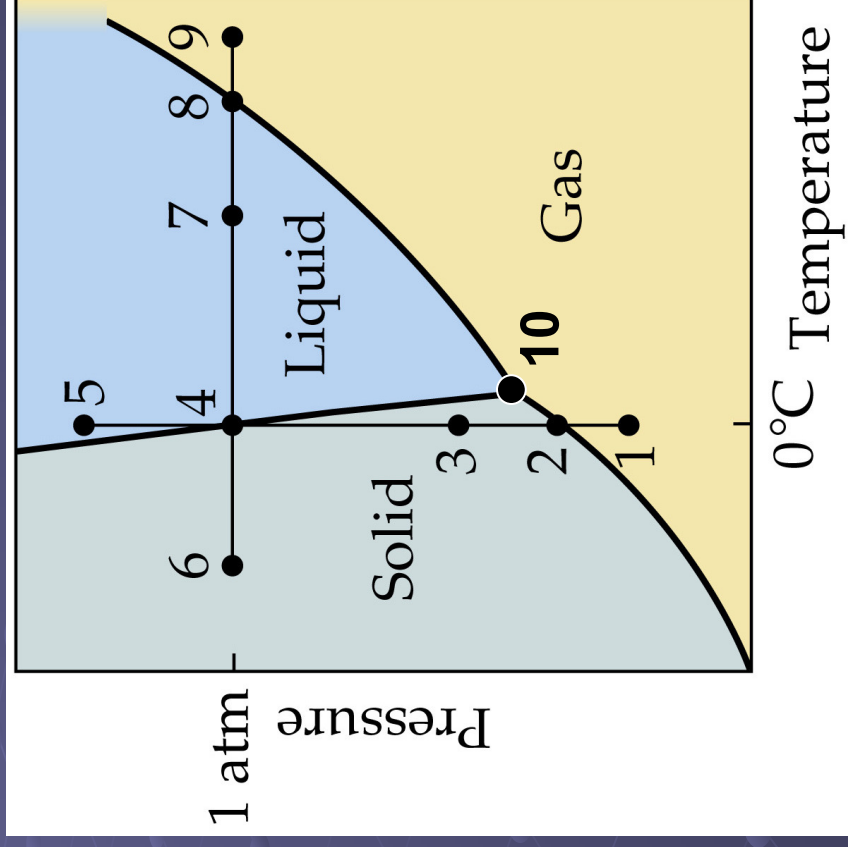
$$F = C - P + 2$$

- ¿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

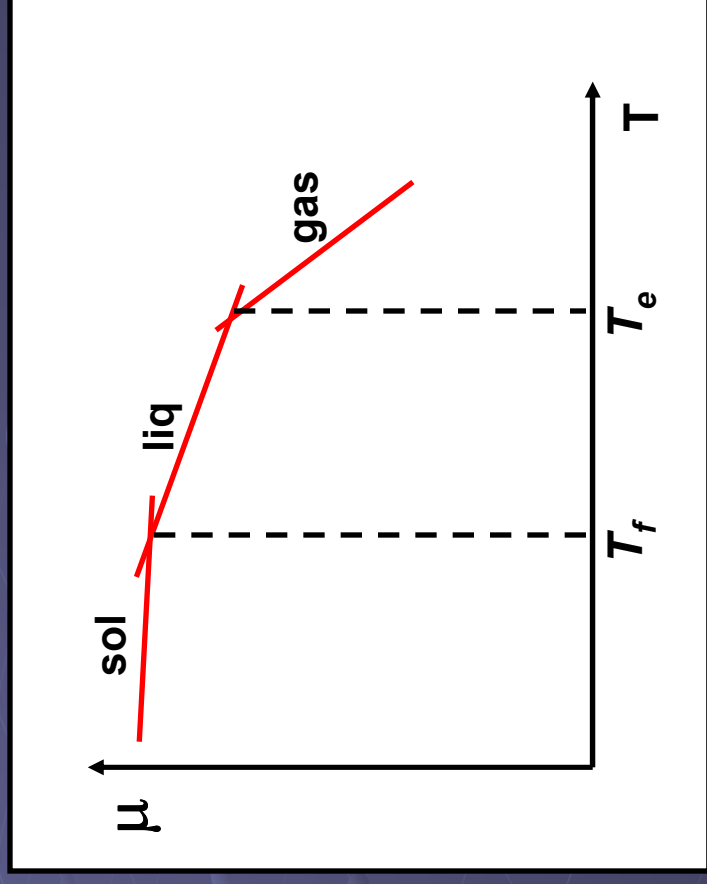
$$F = 3 - P$$

- $P=1 \rightarrow F=2$
 - 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?

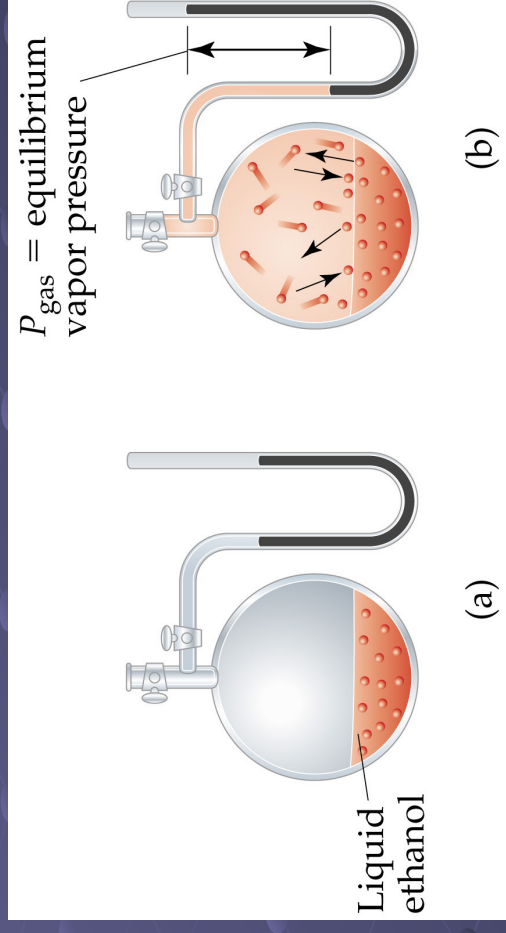


Cambio de fase sólido → líquido

- 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.



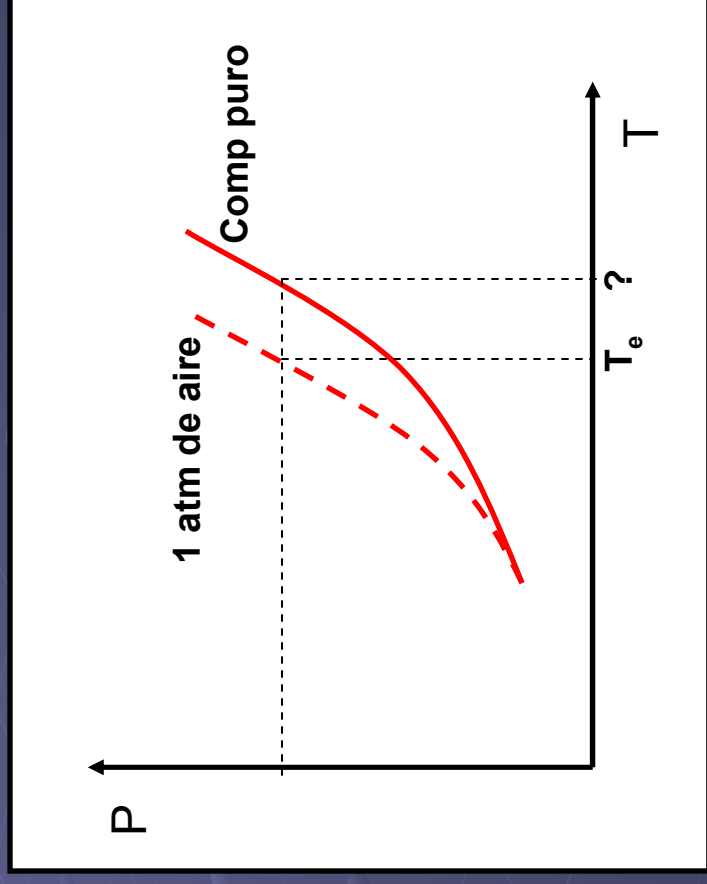
Cambio de fase líquido-vapor

- 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

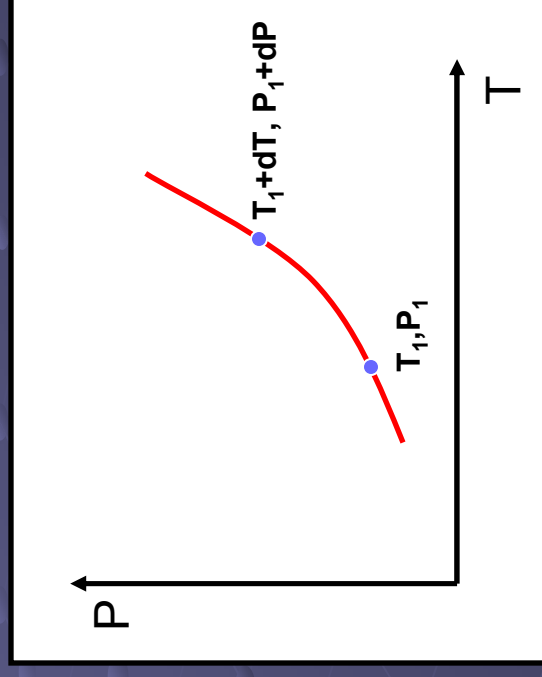
- Dos interpretaciones son posibles:
 - Presión de vapor vs. temperatura.
 - Temperatura de ebullición vs. presión externa.
- Esto es válido porque la presión de vapor casi no varía con la presión externa.



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

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

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

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

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

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

Clapeyron

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

¿Qué efecto tiene sobre la curva de equilibrio que $V_{\text{liq}} = V_{\text{sol}}$?

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

Ecuación de Clapeyron-Claussius

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

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

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

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

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

Ec. de Clapeyron-Claussius
El ΔH es un "promedio" para el rango de T.

El potencial químico

- Es un 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 sistema reales.

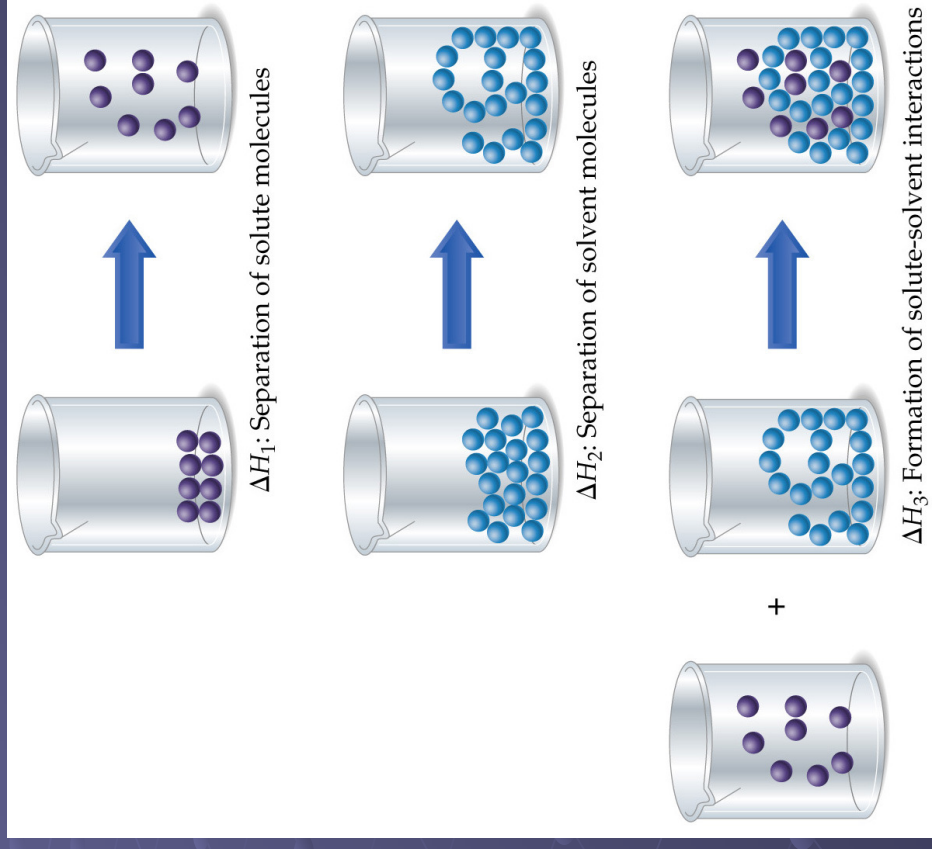
Solución ideal

- Todos los componentes cumplen la ley de Raoult

$$P_i = P_i^0(T, P)x_i^s$$

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

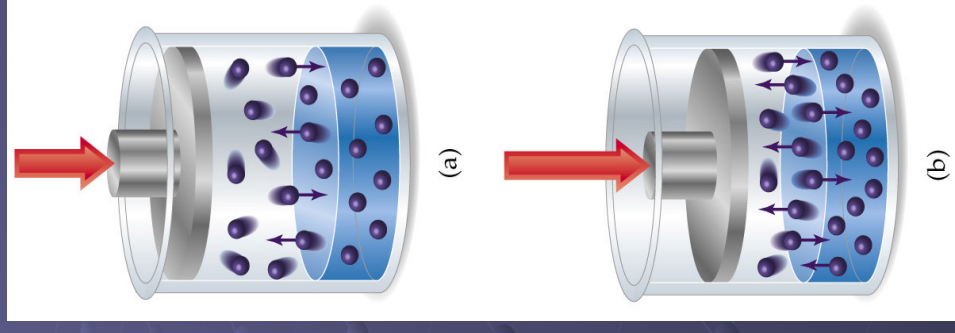
¿En qué casos se cumple?



Solución idealmente diluida

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

$$P_i = k_i(T, P, ste) x_i^s$$



Potencial químico de un gas ideal

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

$$\bar{G}(T, P_2) - \bar{G}(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^{P_2} (\partial \bar{G} / \partial P)_{T, n_j} dP = \int_{P^\circ}^{P_2} \bar{V} dP$$

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

Energía libre
Molar estándar

Presión estándar
1 bar

Algunos datos

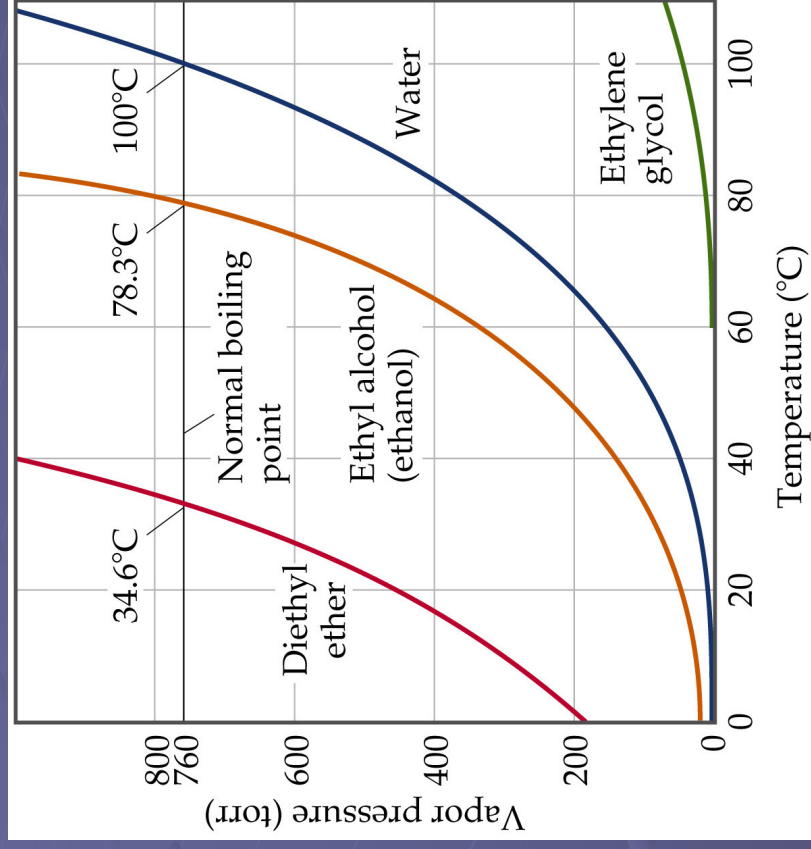


TABLE 13.2 Solubilities of Gases in Water at 20°C, with 1 atm Gas Pressure

Gas	Solubility (M)
N ₂	0.69×10^{-3}
CO	1.04×10^{-3}
O ₂	1.38×10^{-3}
Ar	1.50×10^{-3}
Kr	2.79×10^{-3}

μ para un componente de una solución ideal

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$$

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i)$$

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i^0) + RT \ln(x_i^s)$$

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

$$\mu_i^0(T) + RT \ln(p_i^0)$$

Pot químico estándar
Convención I

μ para soluto de una solución idealmente diluida

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$$

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i)$$

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^0(T) + RT \ln(k_i) + RT \ln(x_i^s)$$

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

$$\mu_i^0(T) + RT \ln(k_i)$$

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

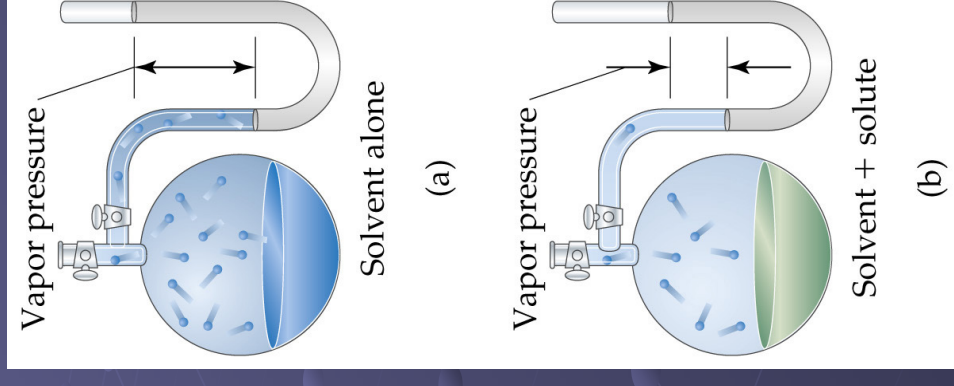
- Suponemos un soluto no volátil
- Suponemos que se cumple la ley de Raoult para el solvente

$$\Delta P = P^0 - P$$

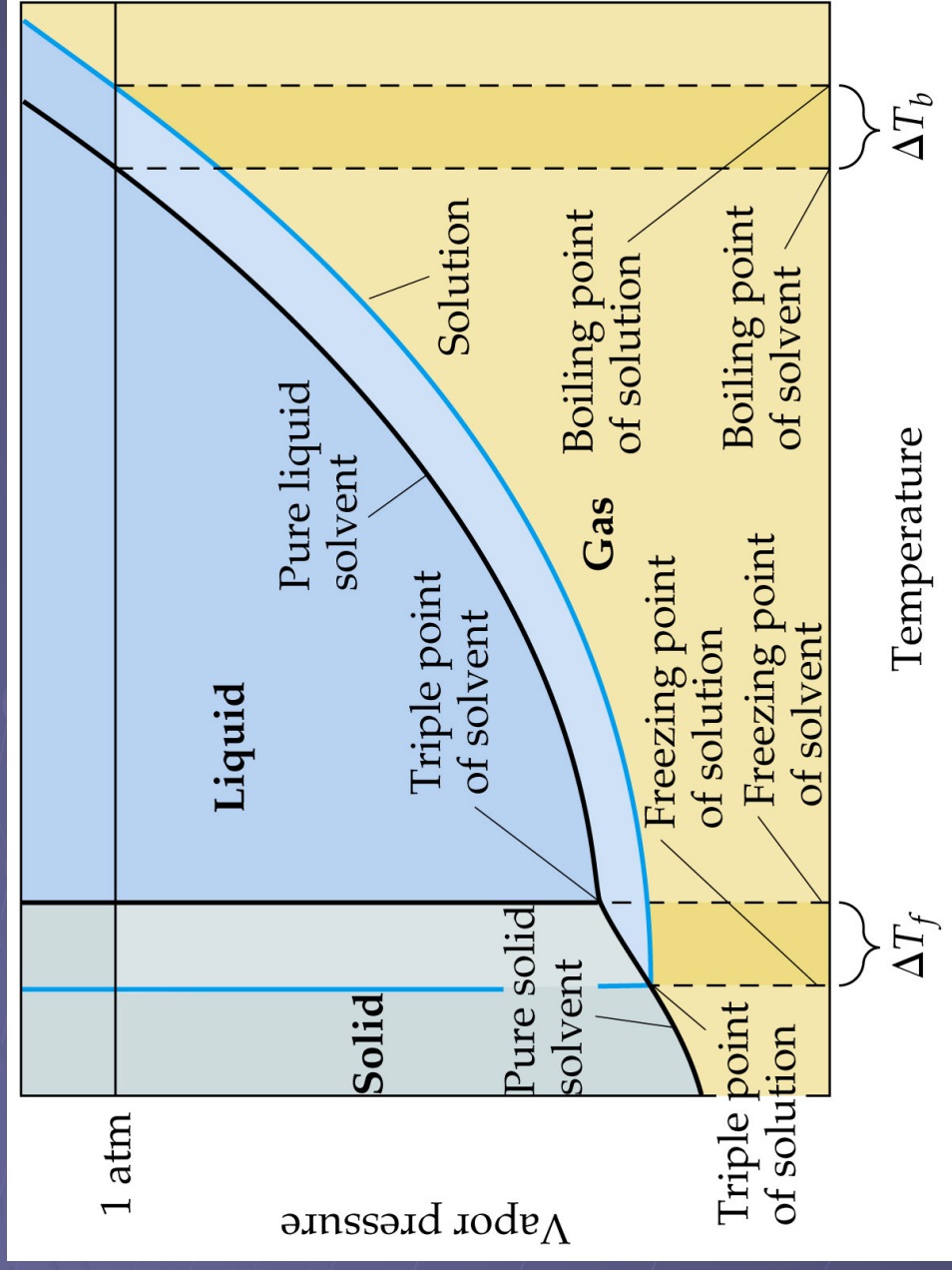
$$\Delta P = P^0 - P^0 x_{ste}$$

$$\Delta P = P^0 (1 - x_{ste})$$

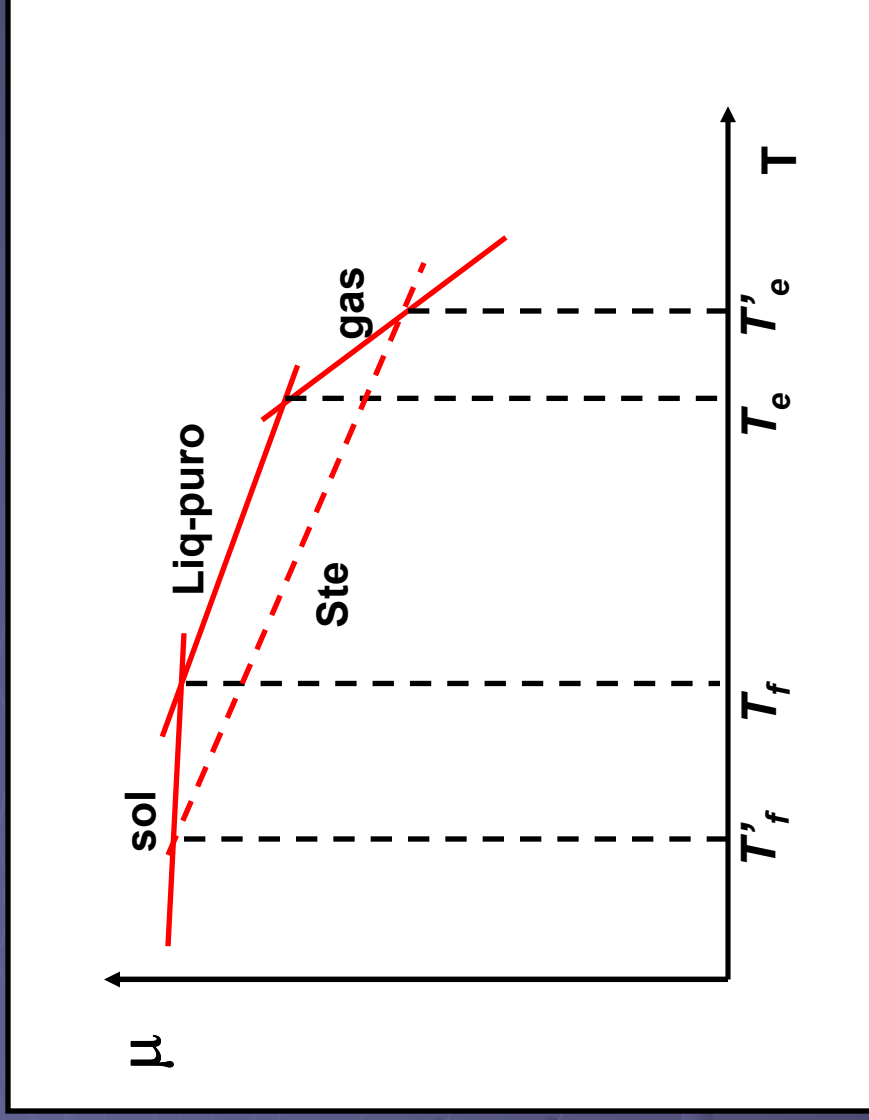
$$\Delta P = P^0 x_{sto}$$



Cambios de T_f g T_e



Una explicación desde μ



Descenso crioscópico aumento ebulloscópico

- 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.

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

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

Datos típicos sobre K_f y K_e

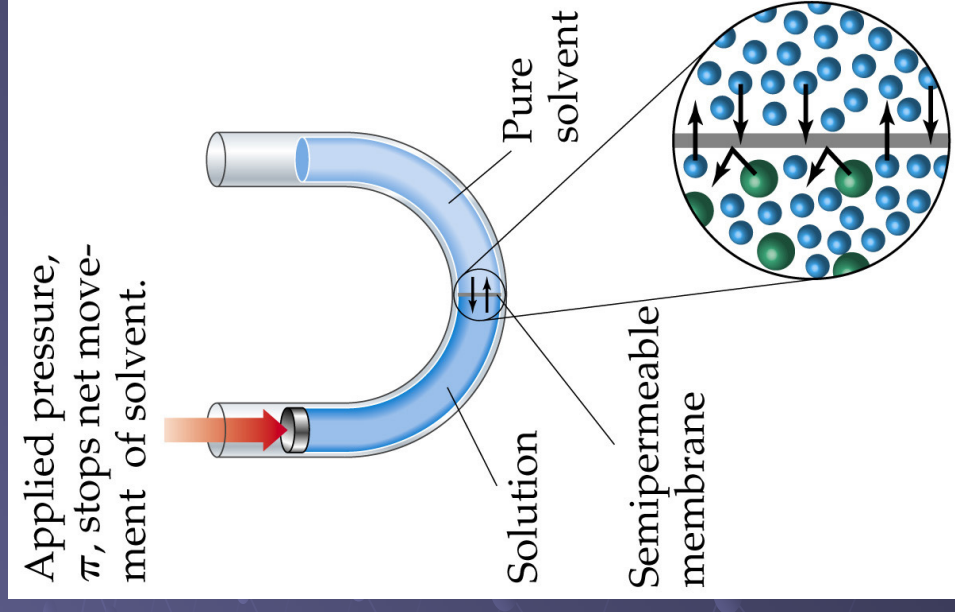
TABLE 13.4 Molal Boiling-Point-Elevation and Freezing-Point-Depression Constants

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 ?

Presión osmótica I

- 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

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

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

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

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

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

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

$$\bar{V} \pi \approx RTx_{sto}$$

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

$$V_A \pi \approx RTn_{sto}$$

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

Ecuación de Van't Hoff

Usos de las propiedades coligativas

- **Determinación de pesos moleculares.**
 - Se mide ΔT_f o π para una solución formada con una masa conocida de soluto.
- **Determinación de grados de asociación.**
 - Se mide ΔT_f o π 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

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i)$$

Gas ideal

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

Cumple Raoult

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

Cumple Henry

Independiente de las concentraciones

Dependiente de las concentraciones

Potencial químico en sistemas reales II

- Usamos la misma forma funcional que en los sistemas ideales.

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

Potencial estándar
Independiente de
las concentraciones

Actividad o fugacidad
Tiene toda la dependencia
con la composición

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

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

- 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Otras escalas de actividad

- Supongamos que tenemos una solución diluida de un soluto no-volátil.
- Queremos que la actividad sea una medida de la molalidad en vez de la fracción molar.
- El potencial químico vale lo mismo, independientemente del sistema de actividades que usemos para expresarlo.

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

- La expresión también debe ser válida cuando la solución es muy diluida. En ese caso:

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

Otras escalas de actividad II

- La fracción molar del soluto se relaciona con la molalidad de acuerdo con:

$$x_i = m_i x_A M_A$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} x_i = m_i M_A$$

- reemplazando

$$\mu_i = \mu_i^{(II)} + RT \ln(m_i M_A) = \mu_i^m + RT \ln(a_i^m)$$

$$\mu_i = \mu_i^{(II)} + RT \ln(M_A) + RT \ln(m_i)$$

- Con la definición propuesta para μ_i^m se obtienen actividades cuyo valor numérico coincide con la molalidad para soluciones diluidas.

Otras escalas de actividad III

- Análogamente se puede definir una escala de actividades tal que a_i toma valores semejantes a la concentración molar cuando la solución es diluida.
- Para los solutos de soluciones diluidas se pueden usar indistintamente las escalas de:
 - fracción molar (de la ley de Henry): $\rightarrow a_i^{(H)} = \gamma_i^{(H)} \cdot x_i$
 - Molalidad: $\rightarrow a_i^m = \gamma_i^m \cdot m_i$
 - concentración molar: $\rightarrow a_i^c = \gamma_i^c \cdot c_i$
- Para el solvente siempre se usa la escala de fracción molar de la ley de Raoult.
- En problemas de soluciones en bioquímica se usa una escala especial.

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 $\text{pH}=7$, $T=37^\circ\text{C}$, $\text{pMg}=3$, $I=0.25$.
- Se simboliza con un símbolo “ \prime ” . Ej ΔG_r^\prime .
- 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.



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

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

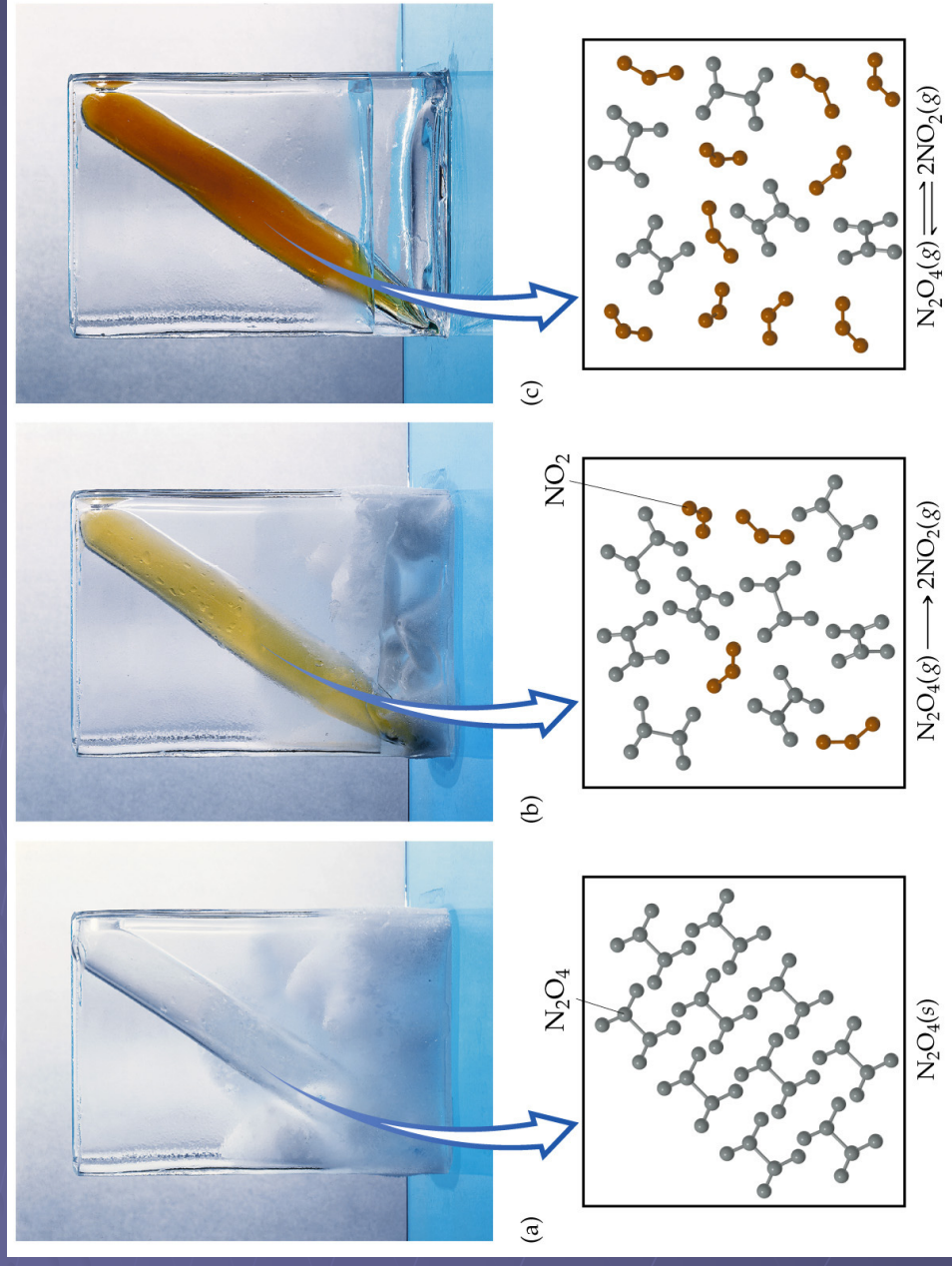
$$[Ac^-] = f(pH, T) C_{AcH}$$

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

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

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

Equilibrio químico



Relaciones constantes en el equilibrio



$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

<i>Experimento</i>	<i>$[N_2O_4]_0$</i>	<i>$[NO_2]_0$</i>	<i>$[N_2O_4]_e$</i>	<i>$[NO_2]_e$</i>	<i>K_c</i>
1	0.0	0.0200	0.00140	0.0172	0.21
2	0.0	0.0300	0.00180	0.0243	0.21
3	0.0200	0.0	0.00452	0.0310	0.21

Equilibrio químico y energía libre



$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Definimos avance de reacción

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

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Reemplazando

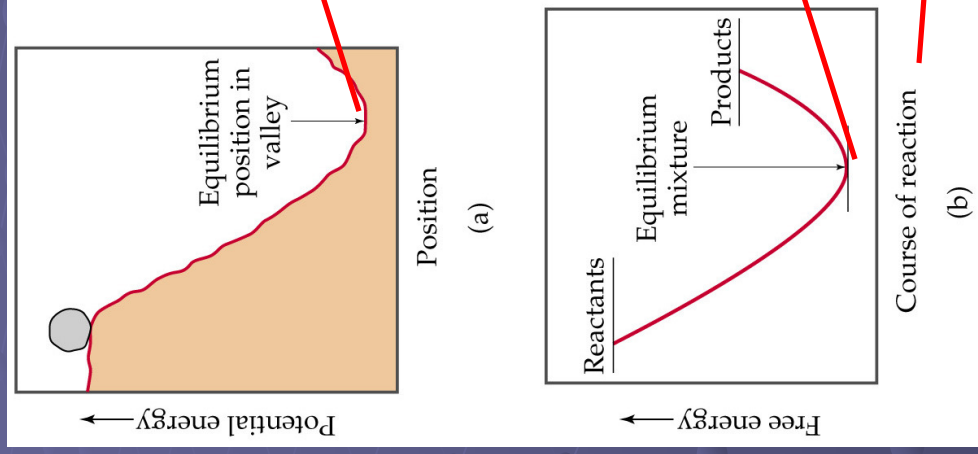
$$dG = \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi$$

En el equilibrio

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

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

Analogía con la energía potencial



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

Equilibrio
mecánico

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

Equilibrio
químico

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 $\Delta G_r = \sum v_i \mu_i$
- 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

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

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

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 de las concentraciones

Término independiente de las concentraciones

Es una constante si la temperatura es constante

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

La constante de equilibrio IV

Hay una mayor proporción de productos a reactivos que en el equilibrio. $\Delta G_r > 0$.
La reacción ocurre en sentido contrario.

$$Q > K_a$$

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

La proporción de productos a reactivos coincide con la de equilibrio. $\Delta G_r = 0$.
La reacción no ocurre en ningún sentido.

$$Q = K_a$$

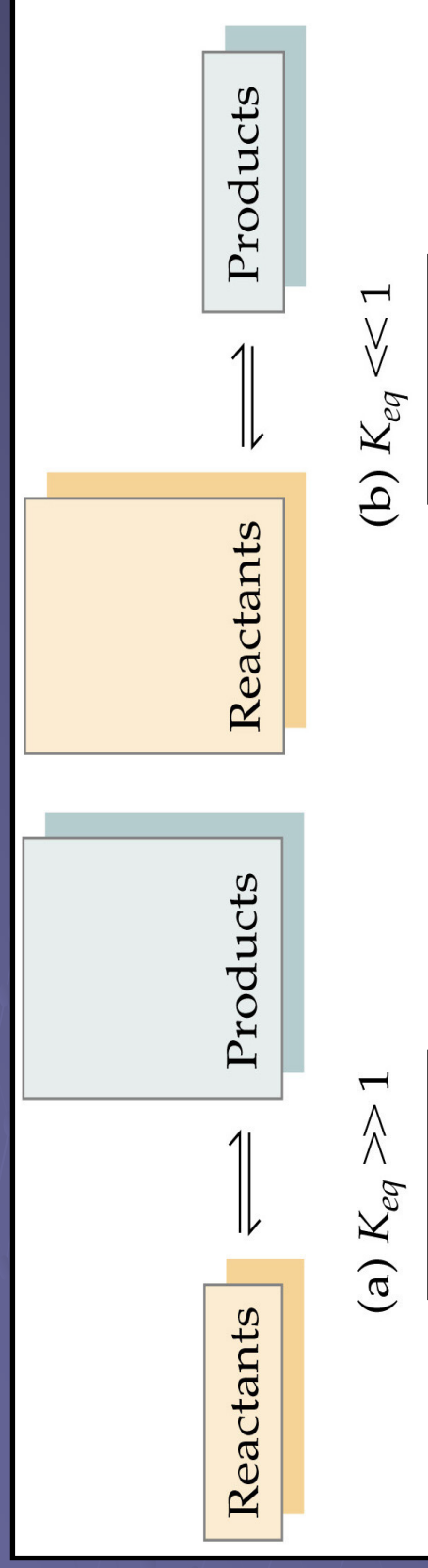
Hay una menor proporción de productos a reactivos que en el equilibrio. $\Delta G_r < 0$.
La reacción ocurre en sentido directo.

$$Q < K_a$$

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 sí, cuando la reacción alcanza el equilibrio, predominan los reactivos o los productos.

K_a , K_c y K_p

- La verdadera constante de equilibrio (K_a) se expresa en función de actividades.
- Existen diferentes escalas de actividades.
- Para reacciones en solución generalmente se usa
 - La escala de concentración molar para los solutos.
 - La escala de fracción molar del sistema racional para el solvente.
 - Si se aproxima K_a por la relación de concentraciones obtenemos K_c .
- Para reacciones en fase gaseosa generalmente se usa la escala de presiones con presión estándar de 1 bar
 - Si se aproxima K por la relación de presiones obtenemos K_p .
 - A veces también se usa K_c para gases.

Relación entre K_c y K_p



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b}$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

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 .

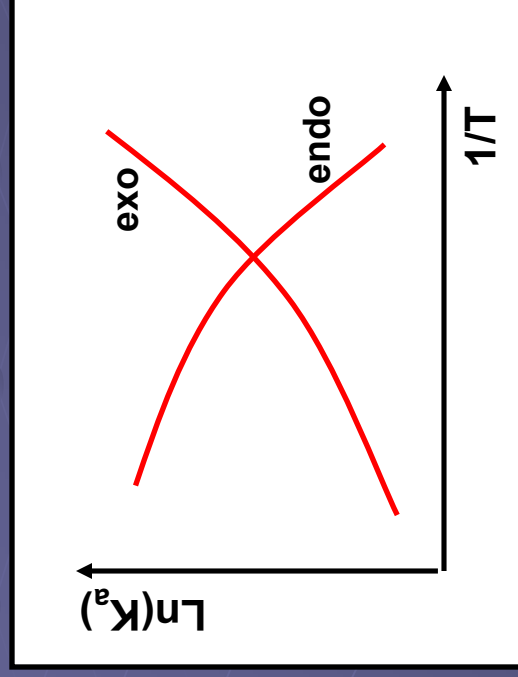
Si $\Delta H_r^0 < 0$ la derivada es negativa.
El ln de K_a y por lo tanto K_a disminuyen al aumentar T .

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

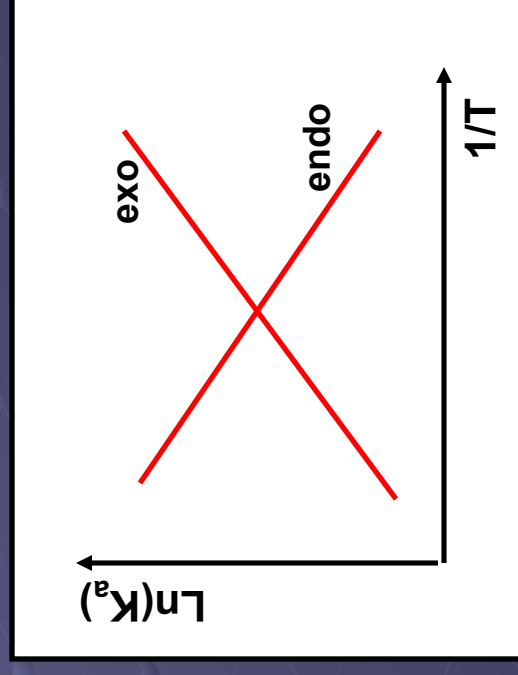
¿Cómo haría para determinar ΔH_r^0 a partir de determinaciones de K_a a distintas temperaturas?

Dependencia de K_a con T III

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



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



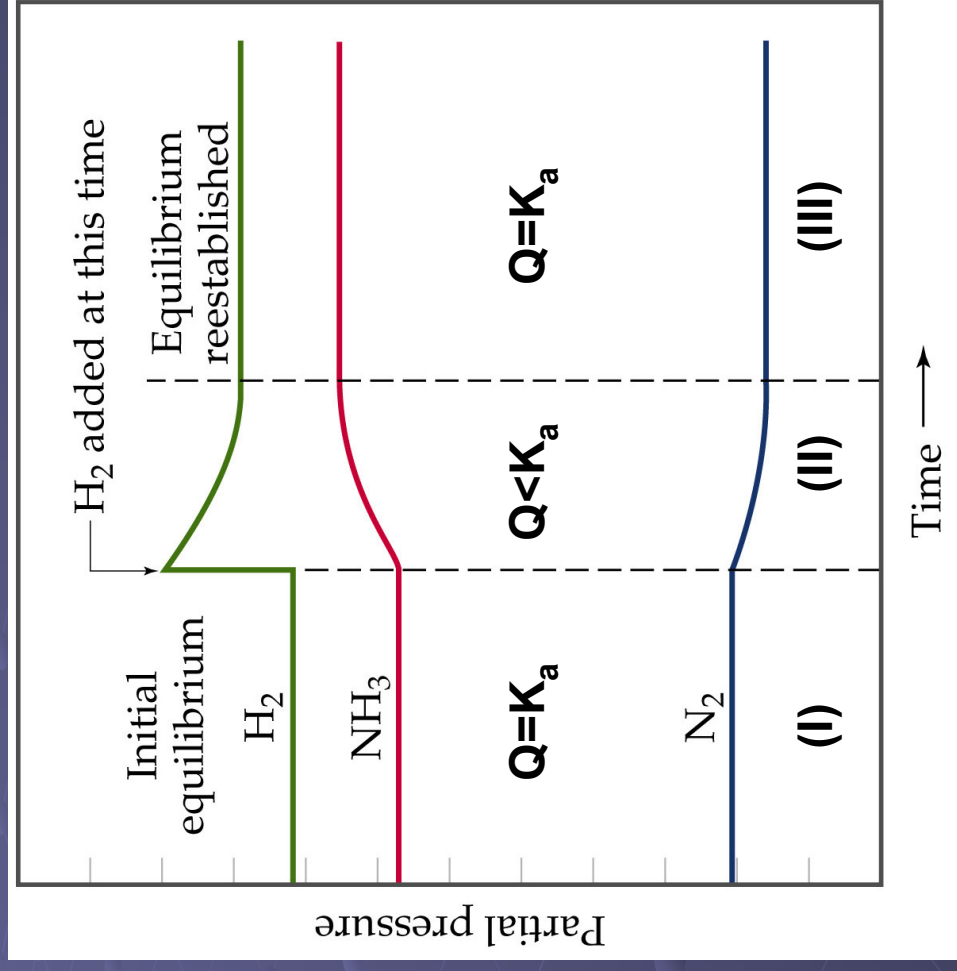
¿Cómo perturbar a un sistema en equilibrio?

- 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).

Cambio en la composición del sistema

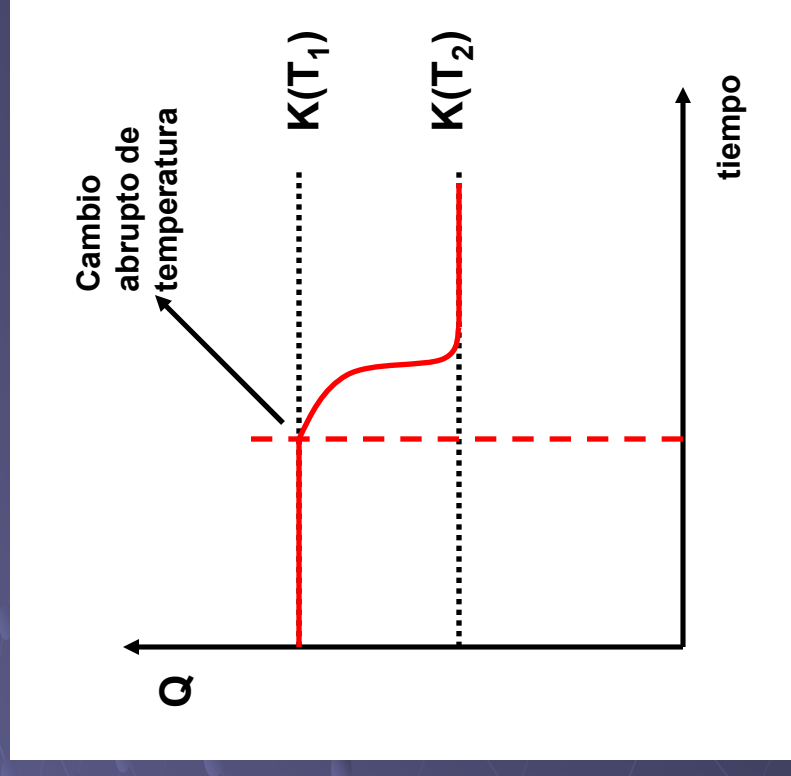


Notar que las concentraciones en (I) y (III) son diferentes.

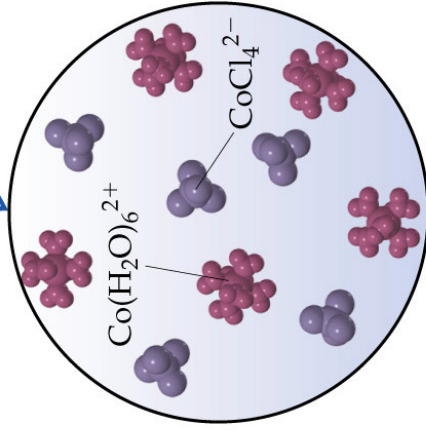
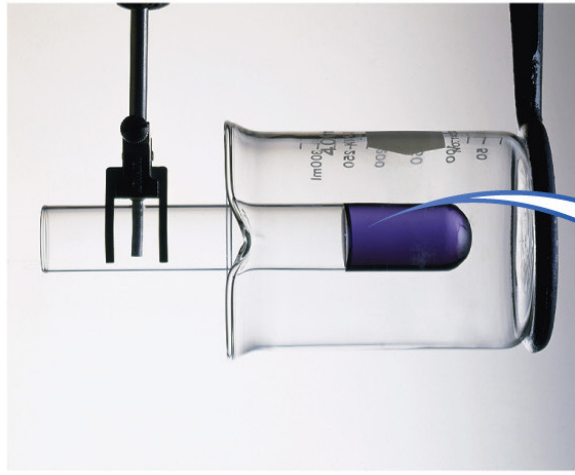


Cambios en K_a

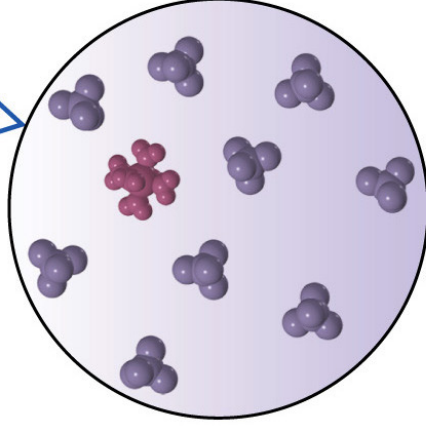
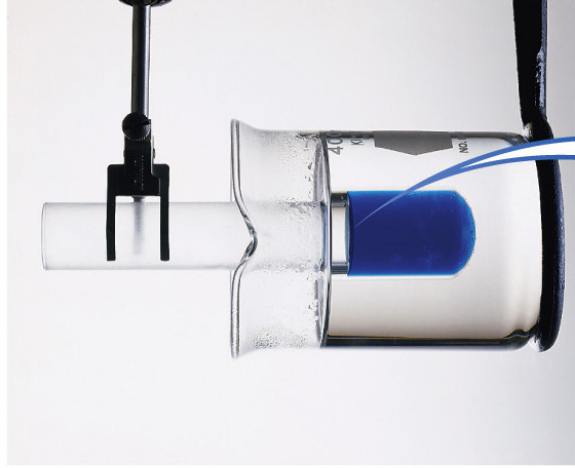
- Consideremos como ejemplo una reacción exotérmica.
- ¿Qué ocurre si en determinado momento aumentamos la temperatura?



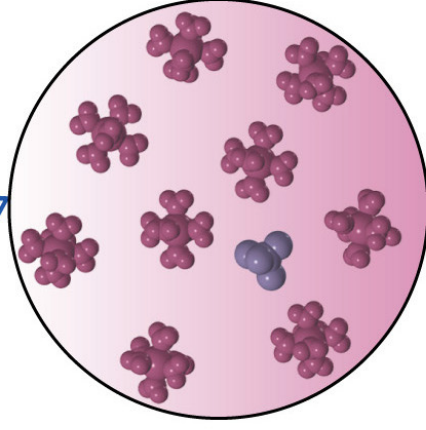
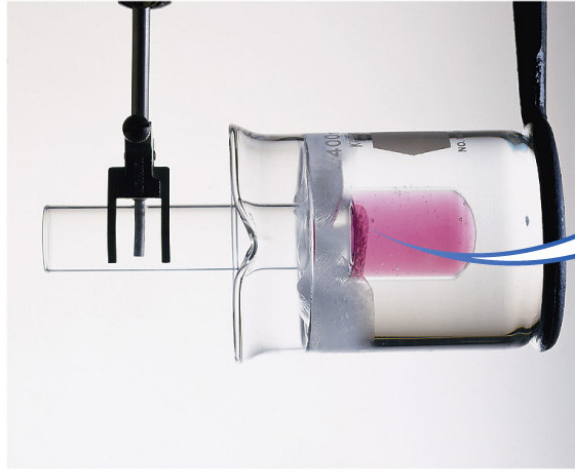
¿Cómo sería un gráfico de concentraciones en función del tiempo?



(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-} .



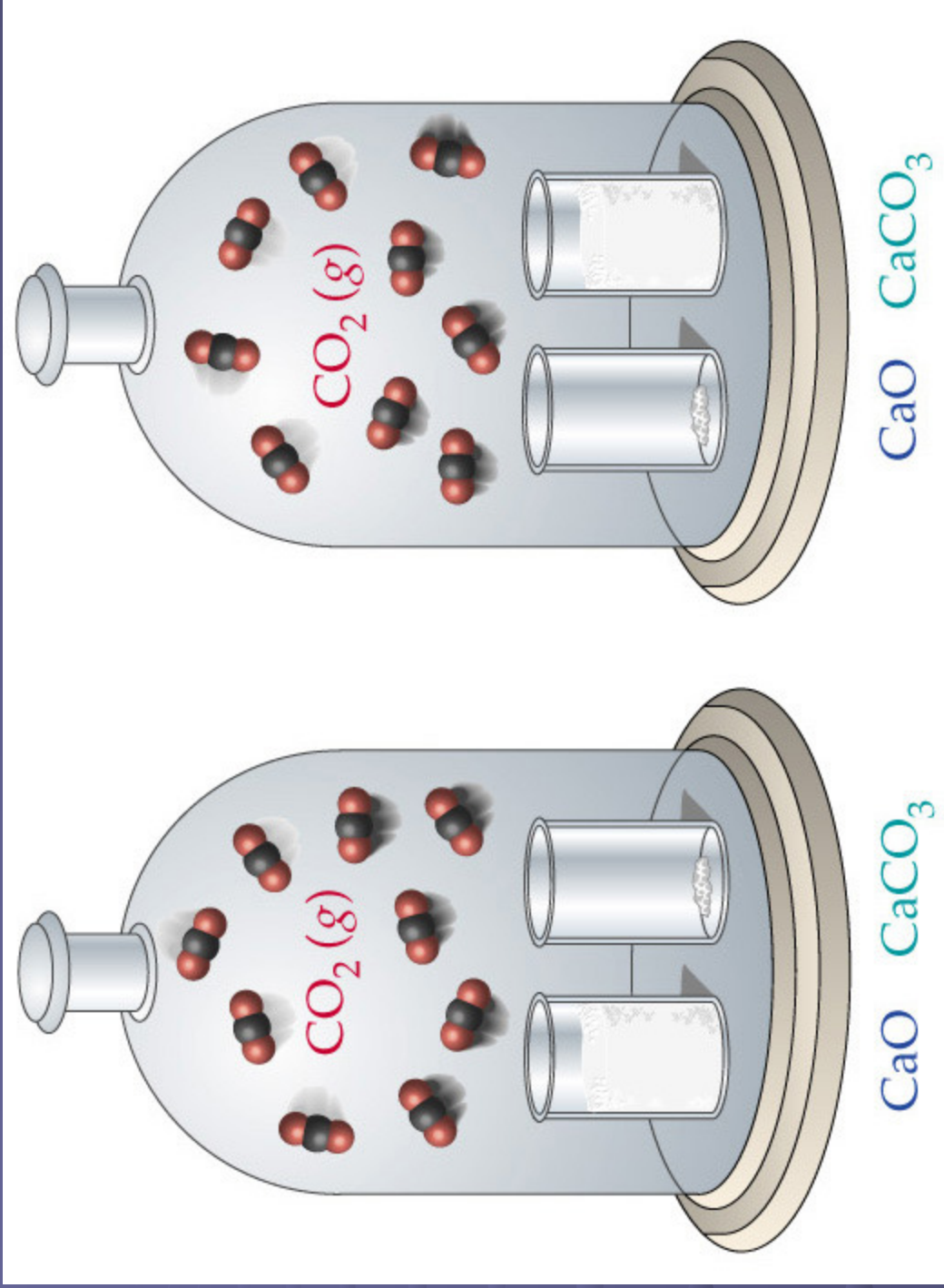
(c) Cooling the solution shifts the equilibrium to the left, toward pink $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Equilibrios homogéneos y heterogéneos

- Homogéneo: reactivos y productos están en una misma fase.
- Heterogéneo: al menos un reactivo o producto se encuentra en una fase diferente.

- Ej: descomposición térmica de CO_3Ca





$$\Delta G_r = \mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{CO}_3\text{Ca}} = 0$$

En el equilibrio

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln(p_{\text{CO}_2})$$

$$\mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaO}}^0$$

El CaO constituye una fase pura
 $X_{\text{CaO}} = 1$ en esa fase.

$$\mu_{\text{CO}_3\text{Ca}} = \mu_{\text{CO}_3\text{Ca}}^0$$

El CO_3Ca constituye una fase pura
 $X_{\text{CO}_3\text{Ca}} = 1$ en esa fase.

$$\mu_{\text{CO}_2}^0 + \mu_{\text{CaO}}^0 - \mu_{\text{CO}_3\text{Ca}}^0 = -RT \ln(p_{\text{CO}_2})$$

$$\Delta G_r^0$$

$$K_p$$

Procesos acoplados

- Consideramos 1º la complejación de pireno con citosina en solución acuosa



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

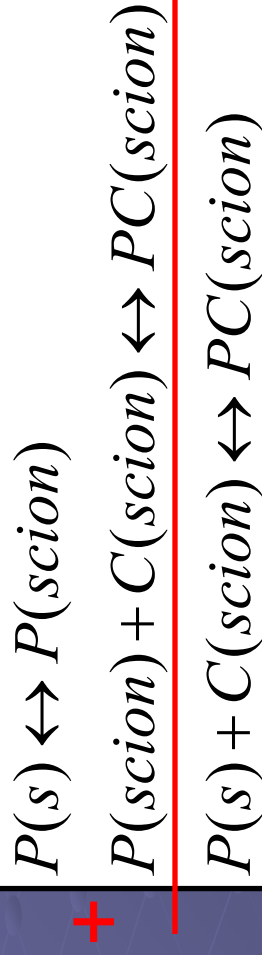
$$\mu_{PC}^{0,scion} - (\mu_P^{0,scion} + \mu_C^{0,scion}) = -RT \ln \left(\frac{a_{PC}^{scion}}{a_P^{scion} a_C^{scion}} \right)$$

$$\Delta G_r^0$$

K

Procesos acoplados II

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



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

$$\underbrace{\mu_{PC}^{0,scion} - \mu_P^{0,s}}_{\Delta G_r^0} = -RT \ln \left(\frac{a_{PC}^{scion}}{a_C^{scion}} \right) \rightarrow K'$$

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.

Repaso electroquímica

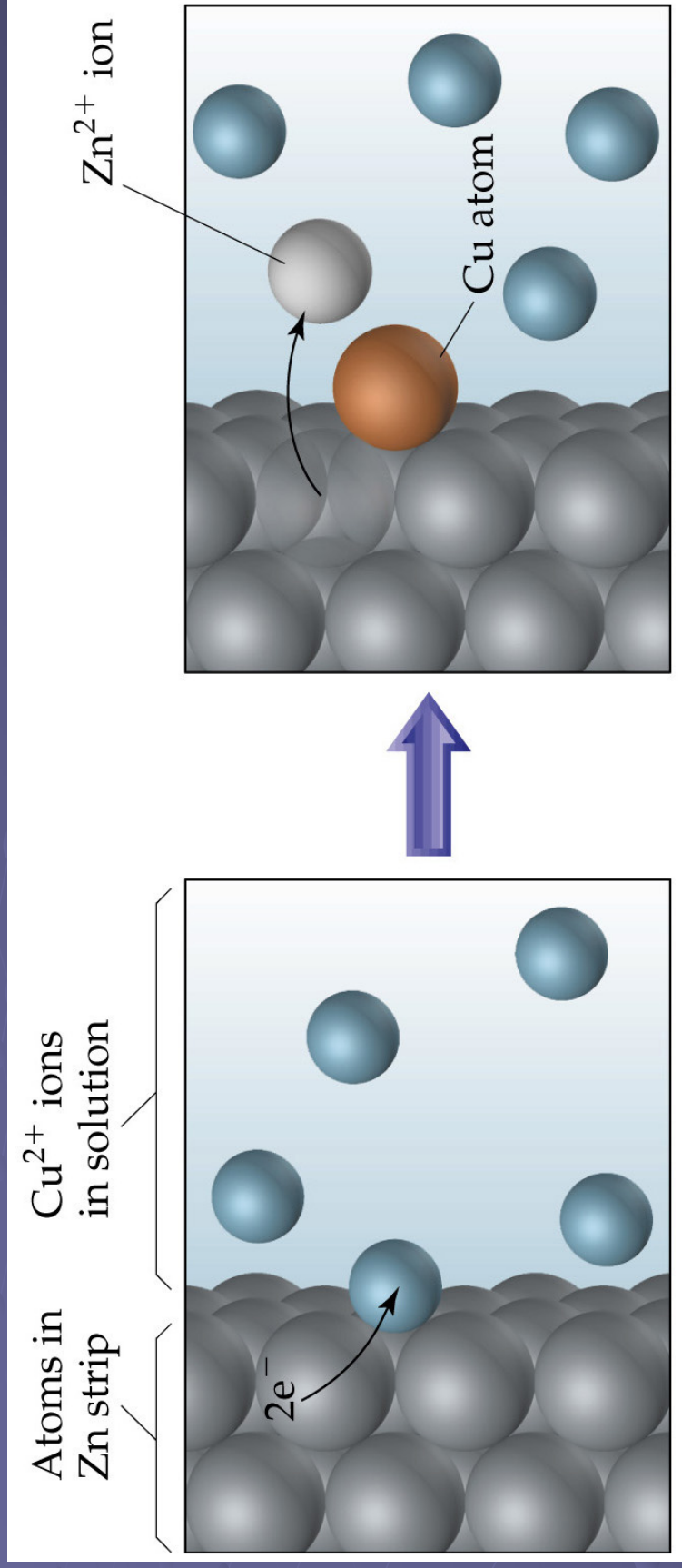
- Reacción redox: reacción en la que un reactivo reduce su número de oxidación mientras que otro lo aumenta.
- El reactivo que gana electrones se reduce, disminuye su número de oxidación.
- El reactivo que pierde electrones se oxida, aumenta su número de oxidación

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 .

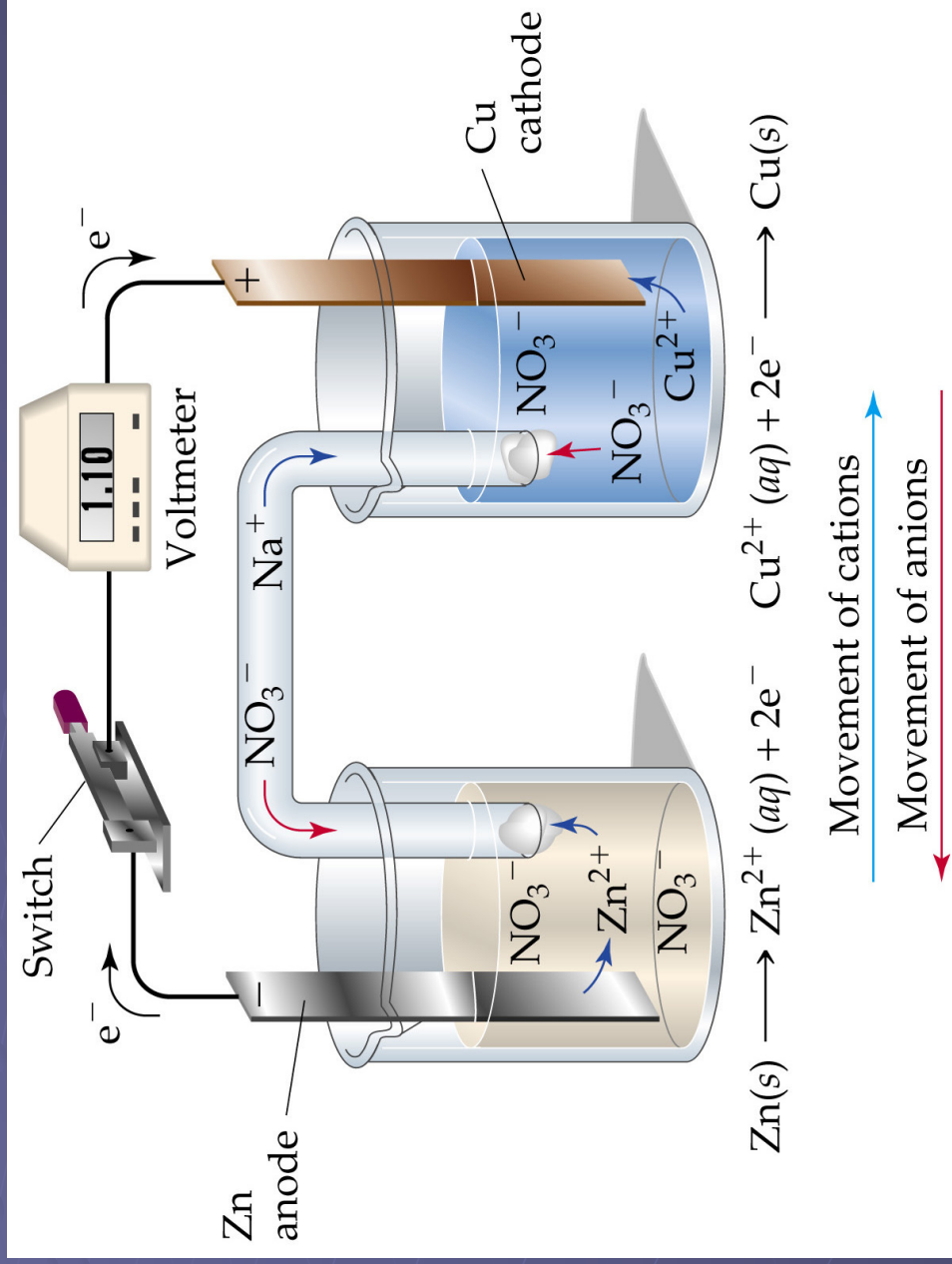


Visión atómica del proceso



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.

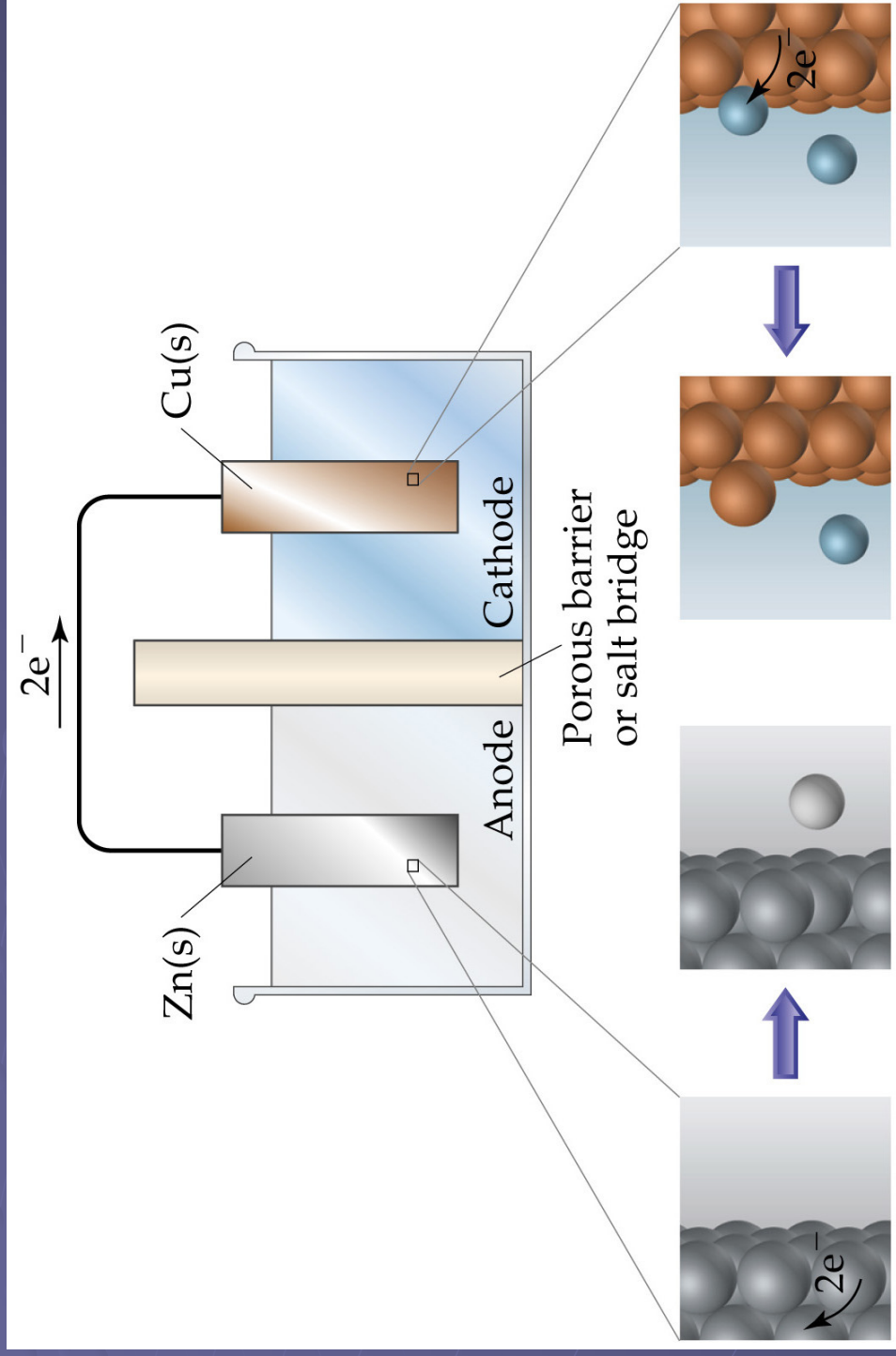
Celda voltaica



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.

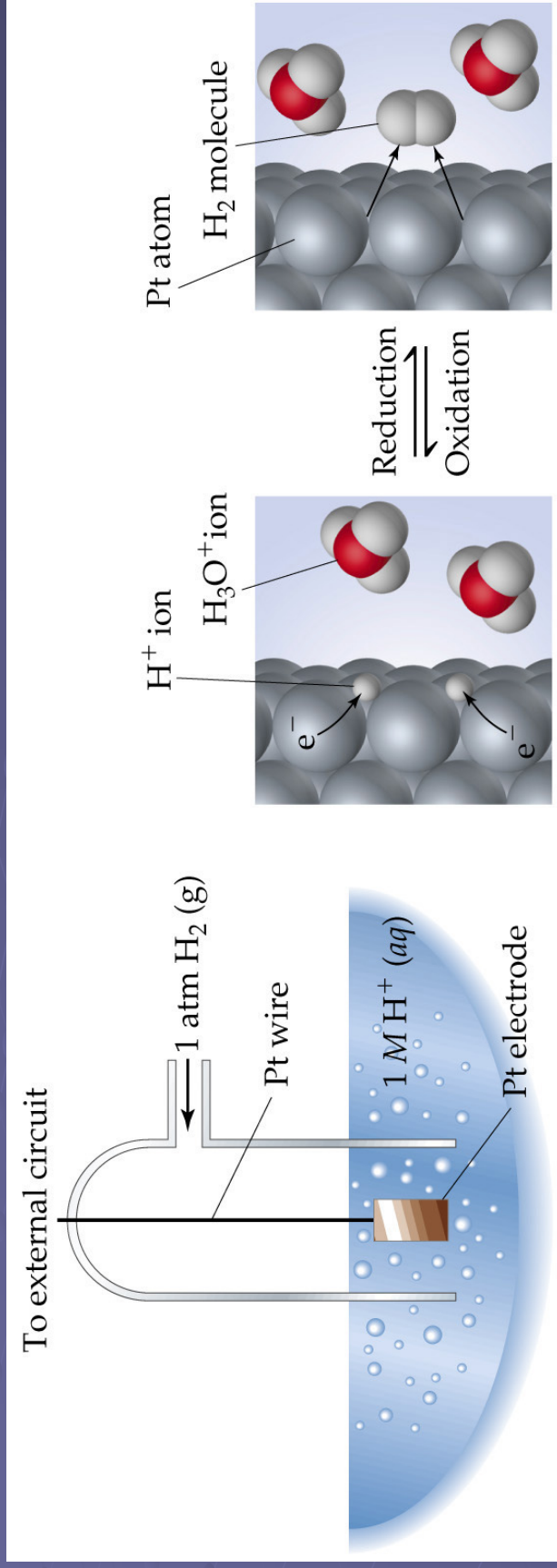
Celda voltaica III



FEM de una celda

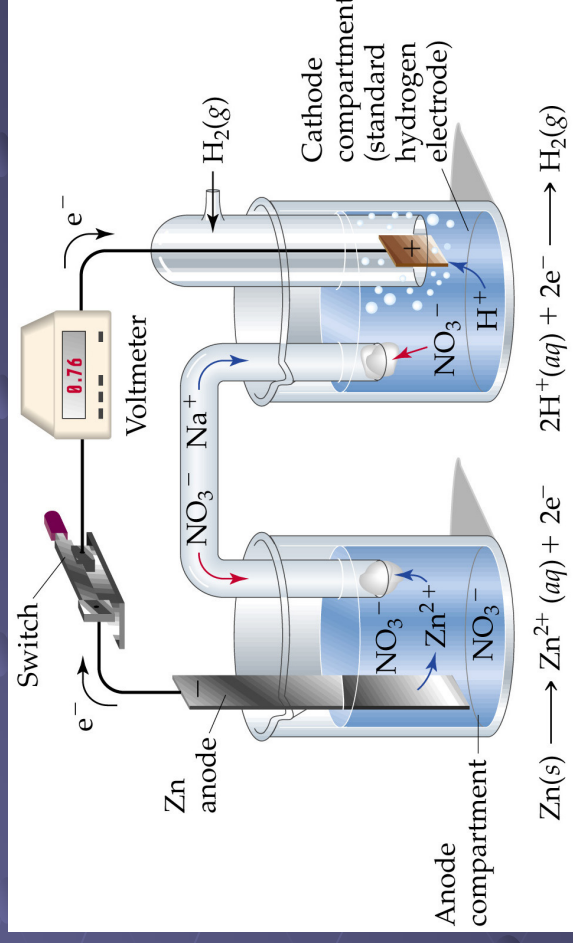
- Es la diferencia de potencial que se debe aplicar entre los bornes de la celda para evitar que circule corriente por el circuito externo.
- Para soluciones de actividad 1 en la especie activa y a 25°C la fem de la celda se denomina fem o potencial estándar.
- Los potenciales estándar de cualquier celda 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

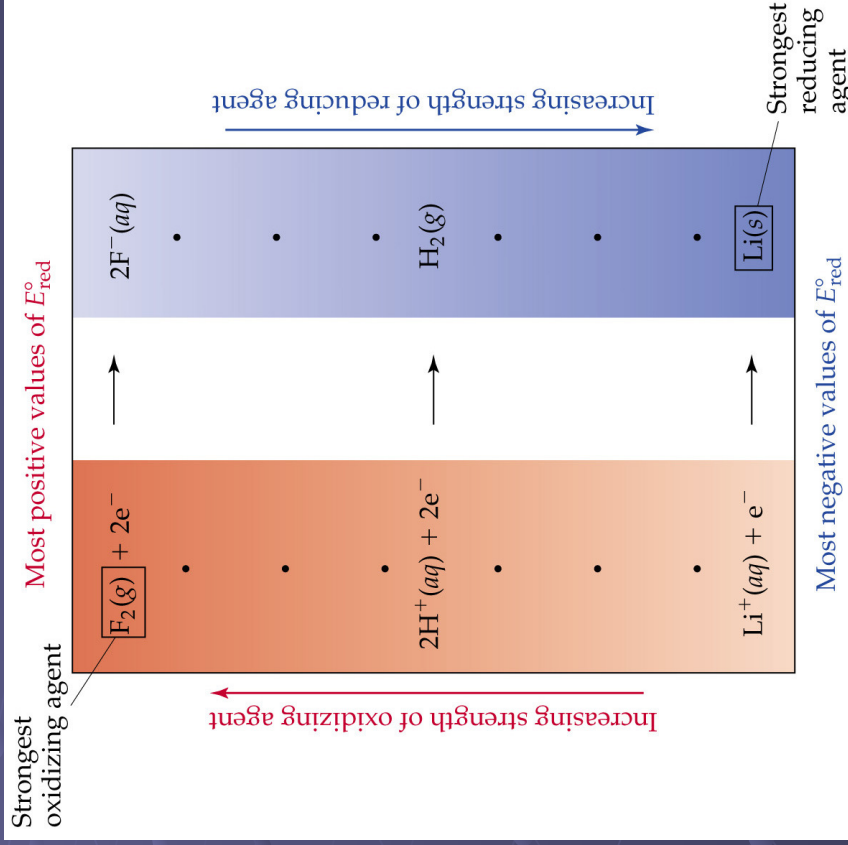
- Al electrodo de hidrógeno se le asigna un potencial estándar de cero.
- Si el electrodo de H funciona como cátodo la fem de la pila es negativa.
- Si el electrodo de H funciona como ánodo la fem de la pila es positiva.



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.

$$G = E + PV - TS$$

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

$$dG = dE + PdV - TdS$$

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

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

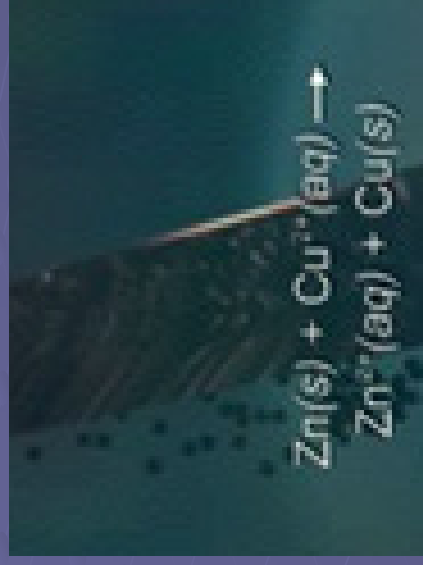
$$dE = \delta q + \delta w$$

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

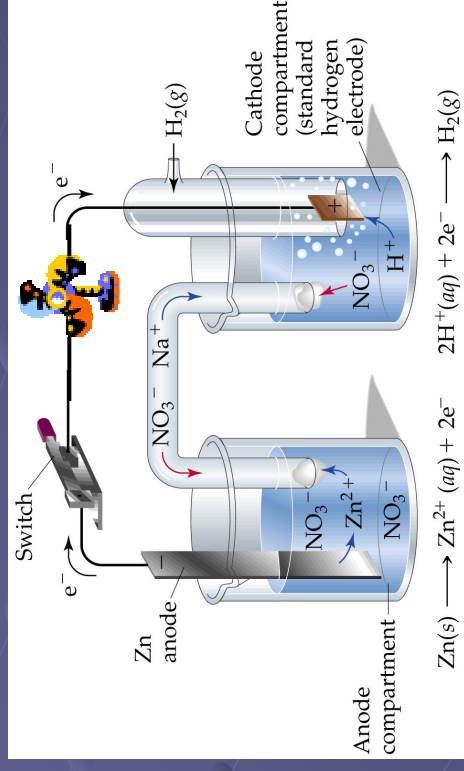
$$dE \leq T dS + \delta w_{PV} + \delta w^*$$

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

Cómo aprovechar la disminución de energía libre

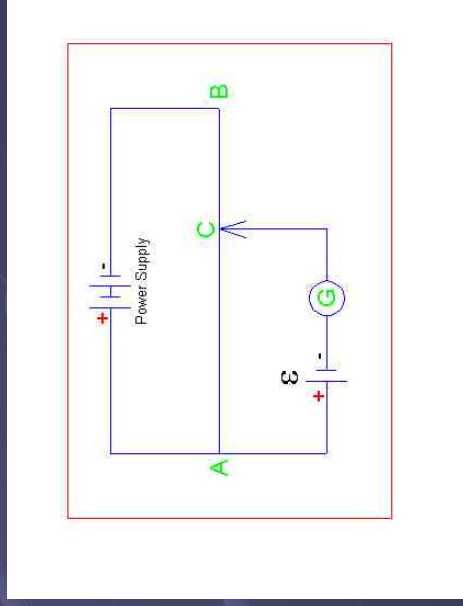
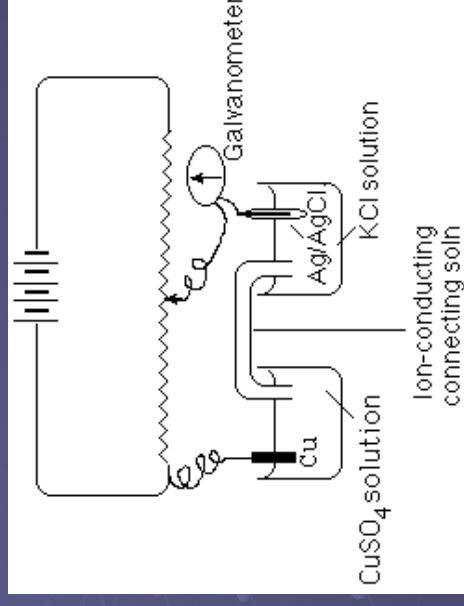


- (a) La energía libre disminuye pero no se hace ningún trabajo en el entorno.
- (b) La energía libre disminuye y parte de esa disminución se usa para hacer trabajo en el entorno.



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

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

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



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

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

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

Potencial electroquímico

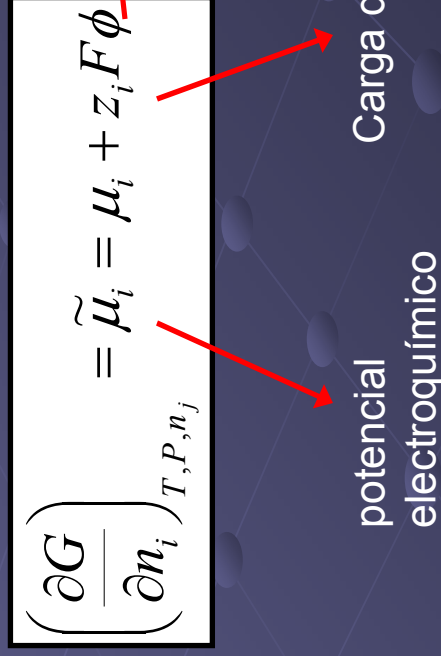
- Sistema electroquímico: sistema que tiene al menos dos fases con distinto potencial eléctrico.
- En sistemas electroquímicos:

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

Potencial eléctrico de la fase

Carga del ión

potencial electroquímico



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

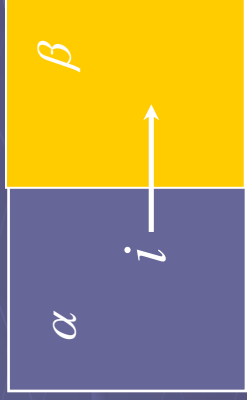
$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta, \quad \forall i, \quad \forall \alpha \text{ y } \beta$$

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

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta &\Rightarrow \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta \\ \text{si } \phi^\alpha = \phi^\beta &\Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \end{aligned}$$

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}

$$\Delta G_{\text{trans}} = (\mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta) - (\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha)$$

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

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

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