

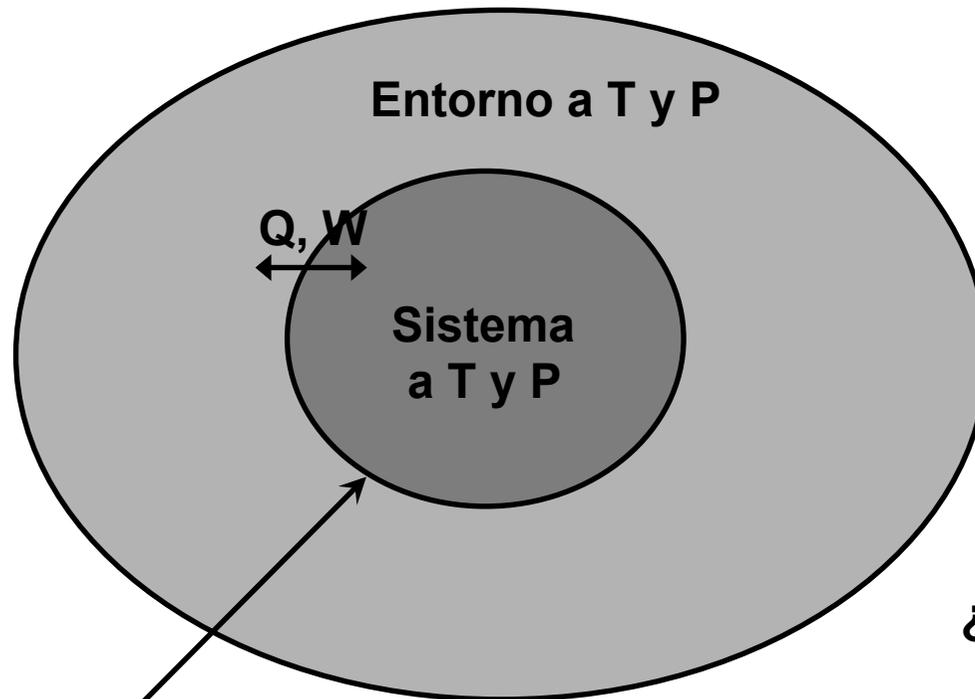
# **Módulo II**

## **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



Pared impermeable, diatérmica  
y móvil

¿Hay equilibrio  
material?

# 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

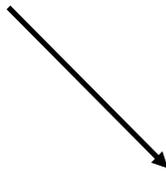
- Si algún proceso puede reducir la energía libre del sistema, ese proceso ocurrirá espontáneamente.
- Si la energía libre está en un mínimo, el sistema ha alcanzado el equilibrio.

# Variaciones de $G$

- Comenzamos considerando un sistema que no cambia su composición.

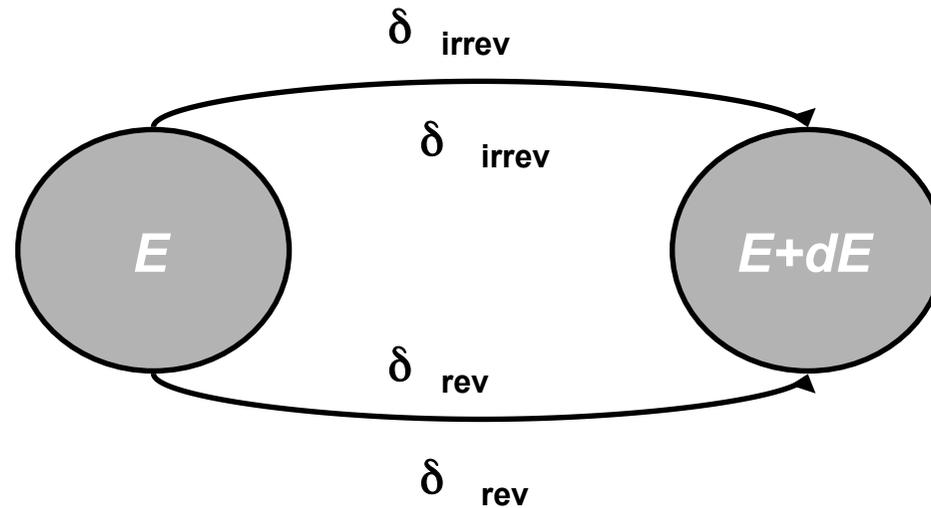
$$G = E + PV - TS$$

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



Necesitamos una  
expresión para

# ¿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 cerrados, que no cambian su composición y no realizan  $w^*$

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

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

- 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  $G_{\text{total}}$  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 en la fase

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

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

# Energía libre molar y potencial químico

- Para un sistema de un componente

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

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

- Para una sustancia pura el potencial químico es igual a la energía libre molar

# Energía libre de una mezcla

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

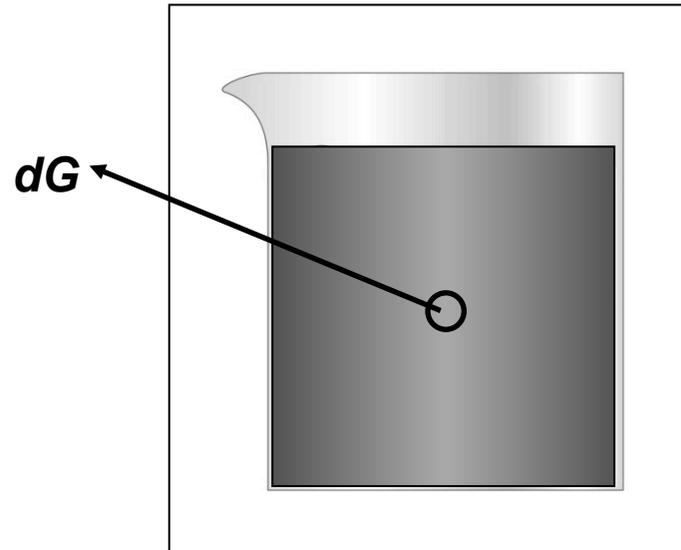
→ T y P constante, una sola fase

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

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

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

→ En sistemas multicomponentes, el potencial químico de cada componente tiene el rol de una energía libre molar efectiva.



# Equilibrio de fases

Consideramos 1 componente  
y 2 fases a  $T$  y  $P$  constantes

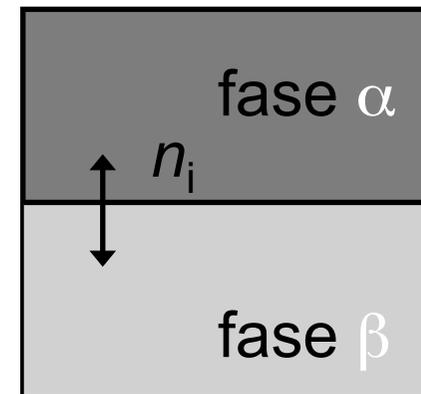
$$G = G^\alpha + G^\beta \quad dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

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

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

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

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{en el equilibrio}$$



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

# 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.

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

CP+2

Restricciones

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

# Regla de las fases III

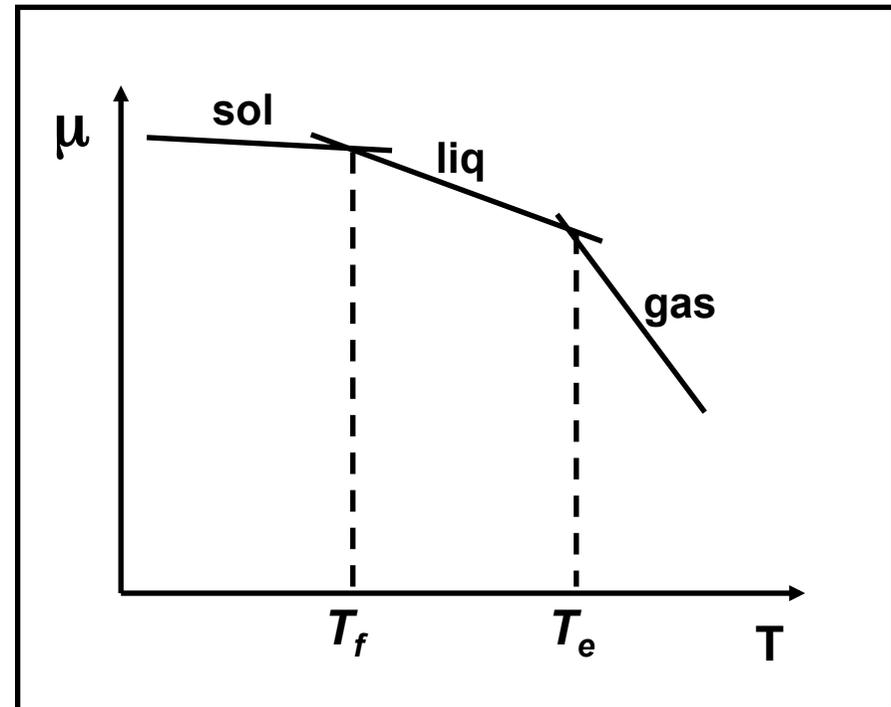
$$F = CP + 2 - C(P - 1) - P$$
$$F = C - P + 2$$

- ¿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.



# Una explicación desde $\mu$

- El diagrama es a una presión fija.
- La fase de menor  $\mu$  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  $\text{CO}_2$  a una presión de 1 atm?

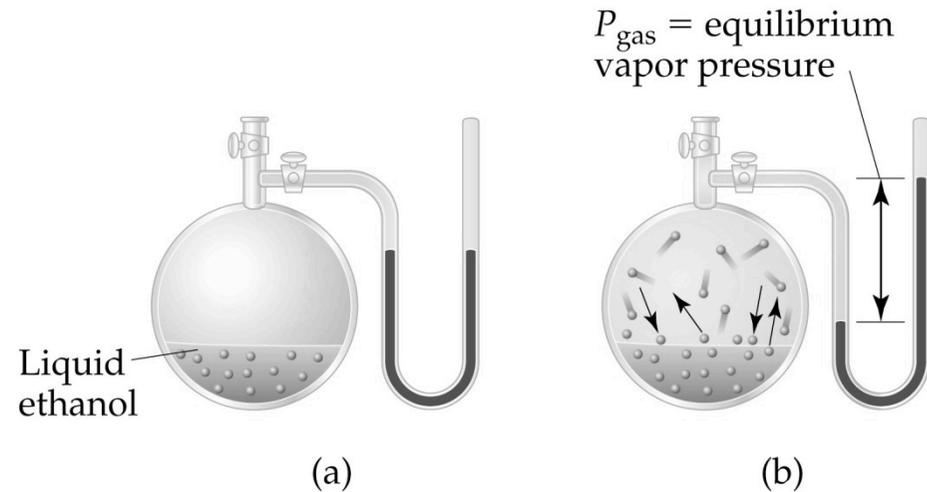


# Cambio de fase sólido → líquido

- **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.



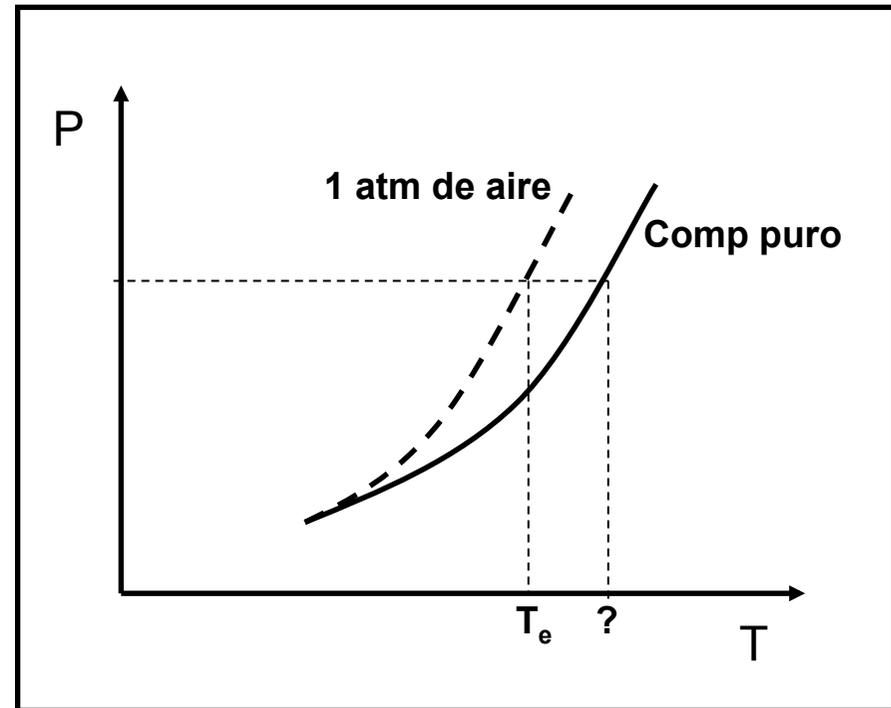
# Cambio de fase líquido-vapor

- **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

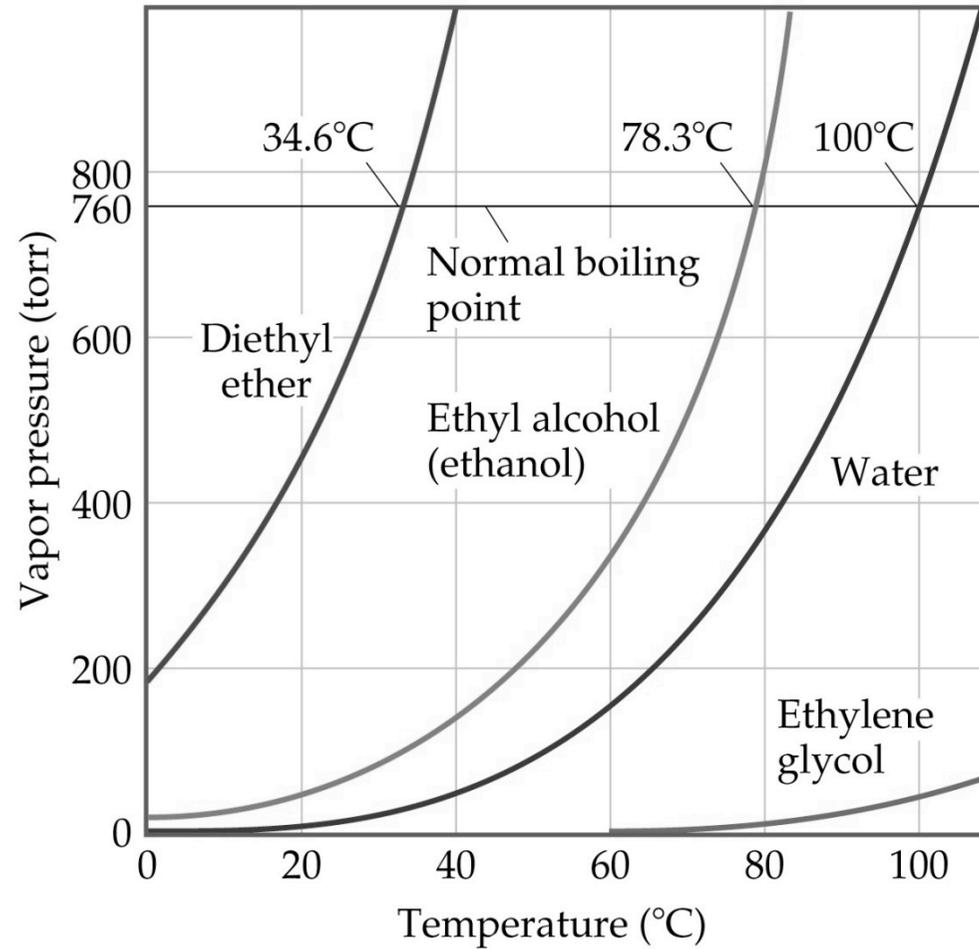
## $P_{\text{vap}}$ vs. $T$

- Dos interpretaciones son posibles:
  - Presión de vapor vs. temperatura.
  - Temperatura de ebullición vs. presión externa.
- Esta doble interpretación es válida porque  $p_{\text{vap}}$  casi no varía con  $p_{\text{ext}}$ .



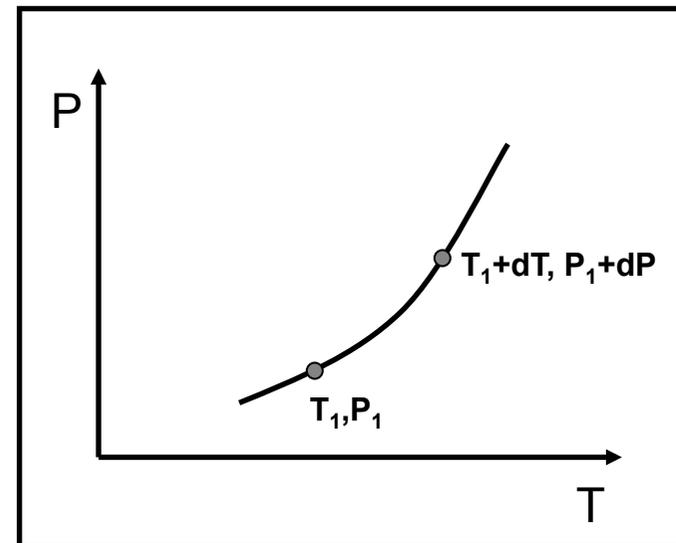
Si  $p_{\text{vap}}$  dependiera fuertemente de  $p_{\text{ext}}$  la doble interpretación no sería posible

# $P_{eq}$ vs $T_{eq}$ & $T_{eb}$ vs $P_{ext}$



# 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 líquido-vapor o el sólido-vapor?

# Ecuación de Clapeyron-Claussius

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

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

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

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

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \approx -\frac{\Delta\bar{H}_{\alpha \rightarrow vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Ec. de Clapeyron-Claussius  
El  $\Delta H$  es un "promedio" para el rango de T.

# Sistemas de varios componentes

- Equilibrio entre una solución y una fase gaseosa.
- Equilibrio entre una solución y fases sólidas.

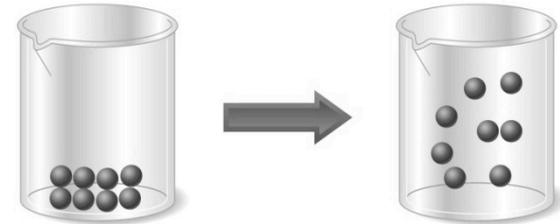
# Solución ideal

- Todos los componentes cumplen la ley de Raoult

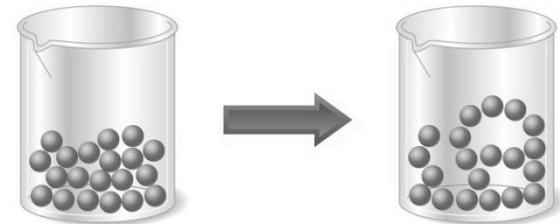
$$P_i = P_i^0(T, P) x_i^s$$

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

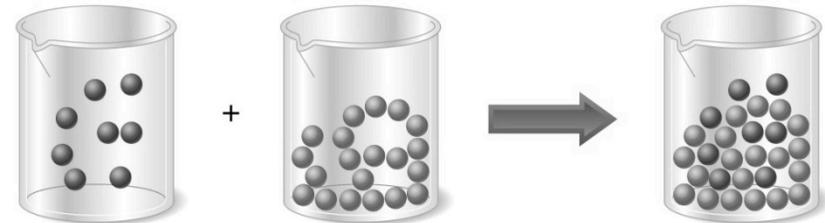
¿En qué casos se cumple?



$\Delta H_1$ : Separation of solute molecules



$\Delta H_2$ : Separation of solvent molecules

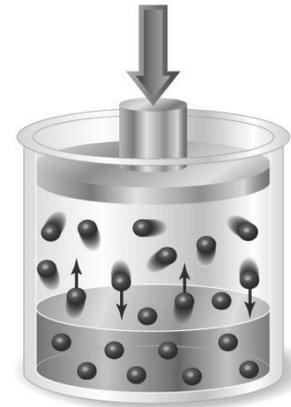


$\Delta H_3$ : Formation of solute-solvent interactions

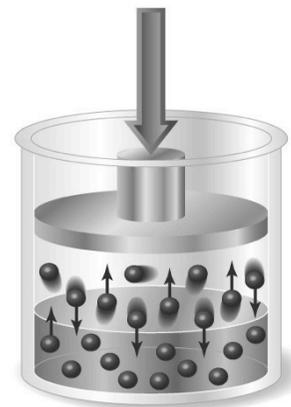
# Solución idealmente diluida

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

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



(a)



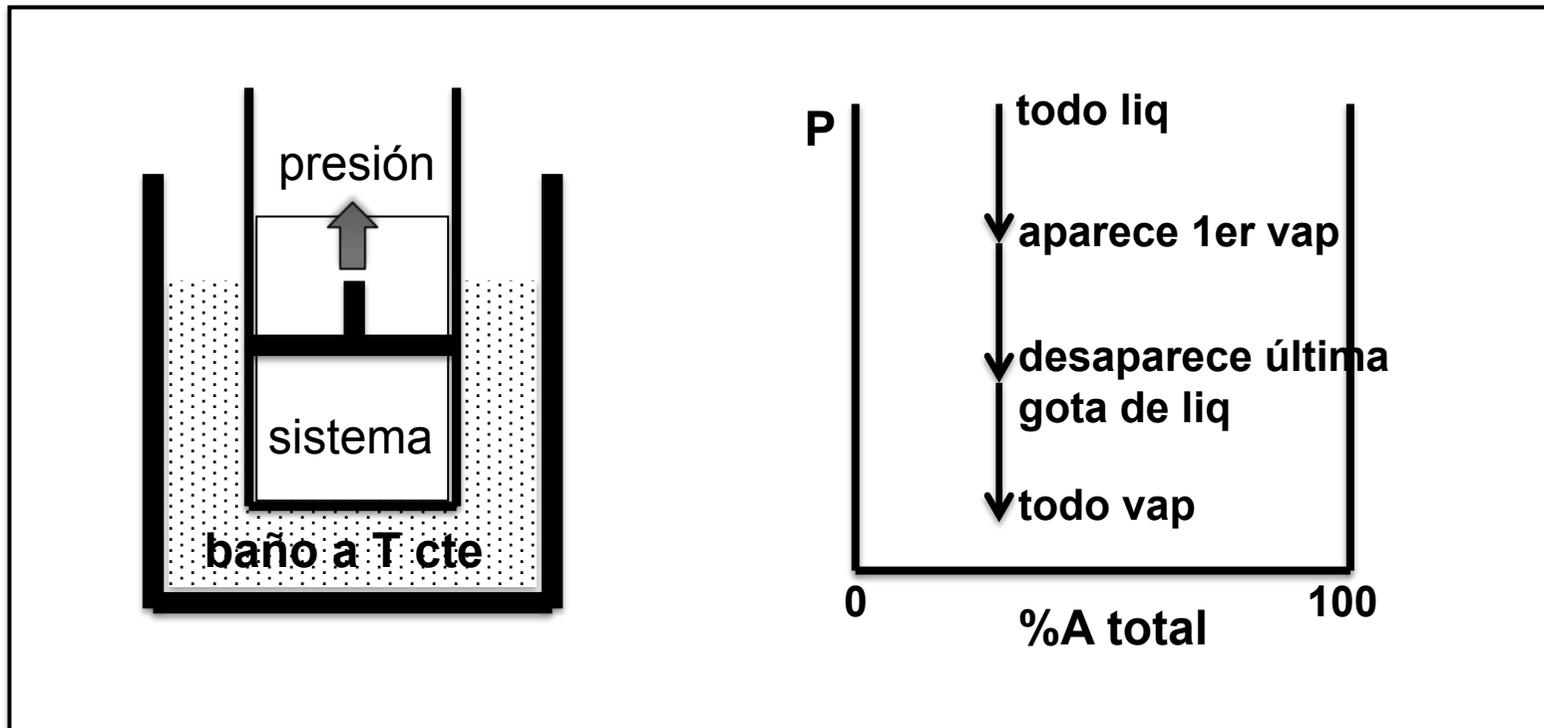
(b)

# Sistemas binarios

$$F=C-P+2$$

$$F=4-P$$

## ● Equilibrio líquido vapor



# Diagrama P vs %A a T cte

Válido para una solución ideal

$$\left\{ \begin{array}{l} x_A = \text{frac molar de A en el liq} \\ y_A = \text{frac molar de A en el vap} \\ z_A = \text{frac molar de A total} \end{array} \right.$$

P vs  $x_A$

$$P = P_A + P_B$$

$$P = x_A P_A^0 + x_B P_B^0$$

$$P = x_A P_A^0 + (1 - x_A) P_B^0$$

$$P = (P_A^0 - P_B^0) x_A + P_B^0$$

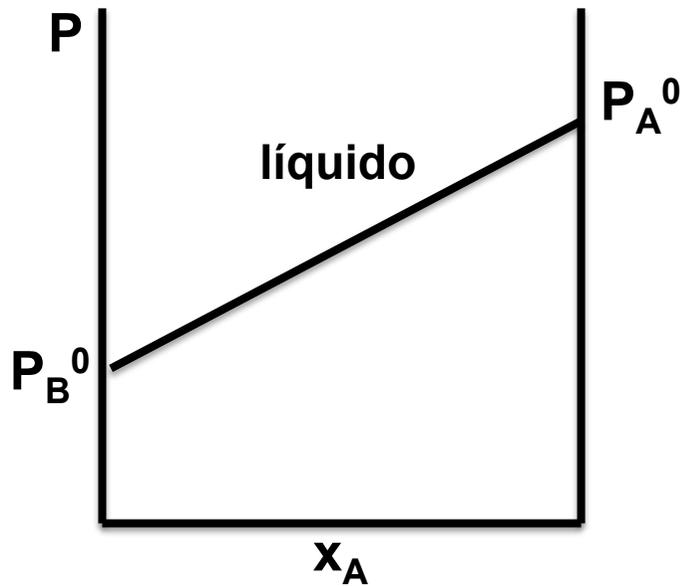
P vs  $y_A$

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A P_A^0}{P} ; y_B = \frac{x_B P_B^0}{P}$$

$$\frac{y_A}{P_A^0} + \frac{y_B}{P_B^0} = \frac{1}{P} = \frac{y_A P_B^0 + y_B P_A^0}{P_A^0 P_B^0}$$

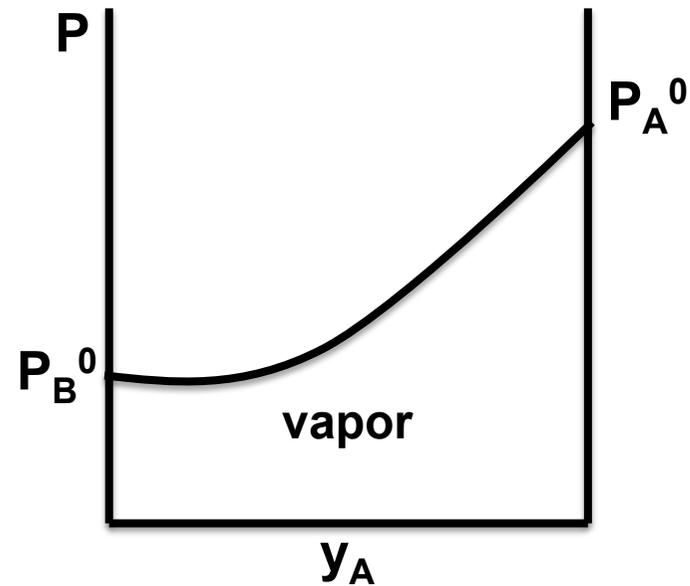
$$P = \frac{P_A^0 P_B^0}{y_A P_B^0 + (1 - y_A) P_A^0}$$

La recta da la  $p_{\text{vap}}$  de equilibrio para cada composición del líquido



$$P = (P_A^0 - P_B^0)x_A + P_B^0$$

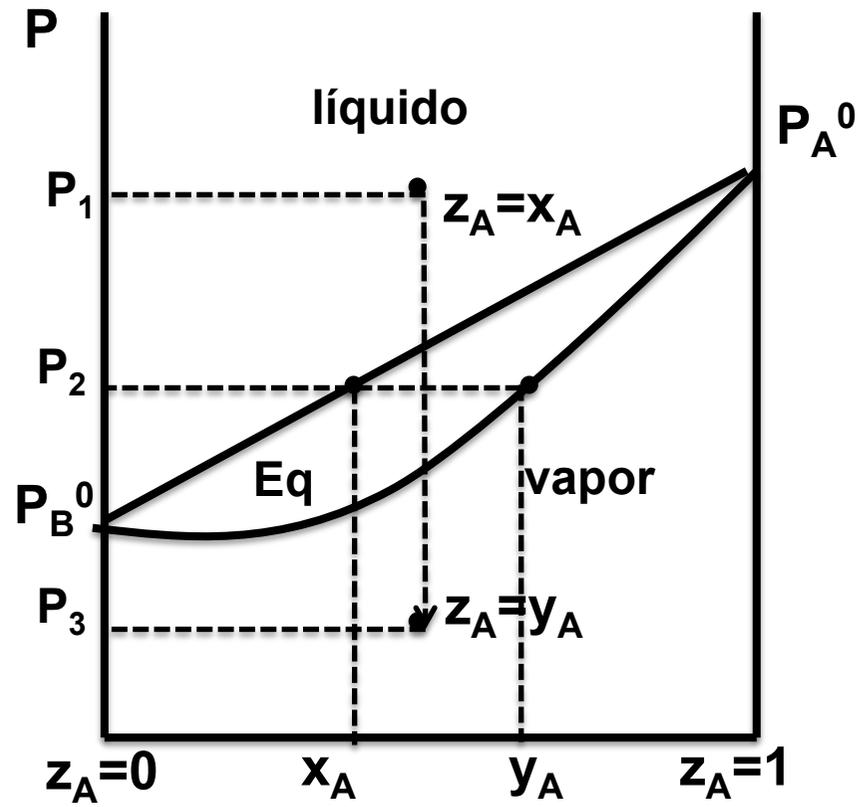
La recta da la  $p_{\text{vap}}$  de equilibrio para cada composición del vapor

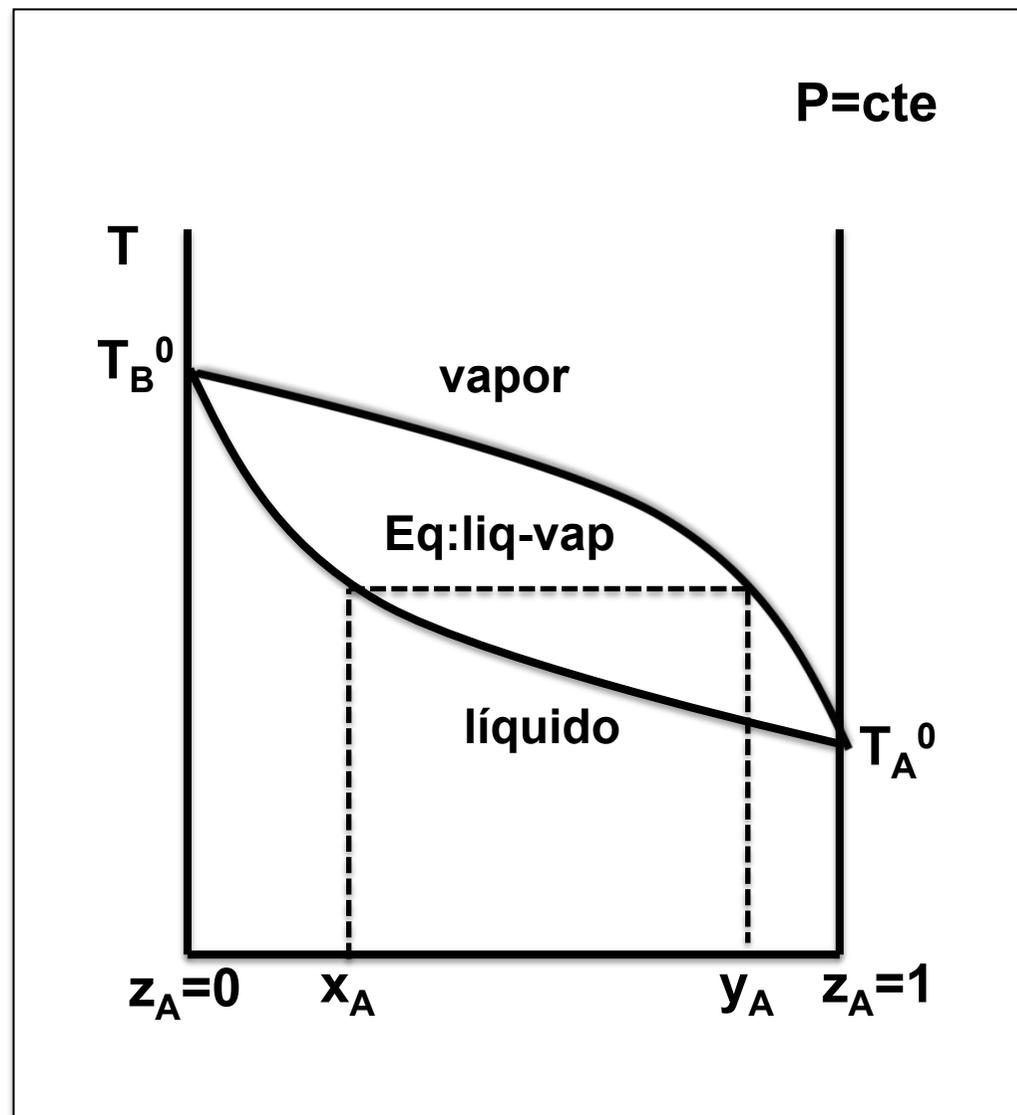


$$P = \frac{P_A^0 P_B^0}{y_A P_B^0 + (1 - y_A) P_A^0}$$

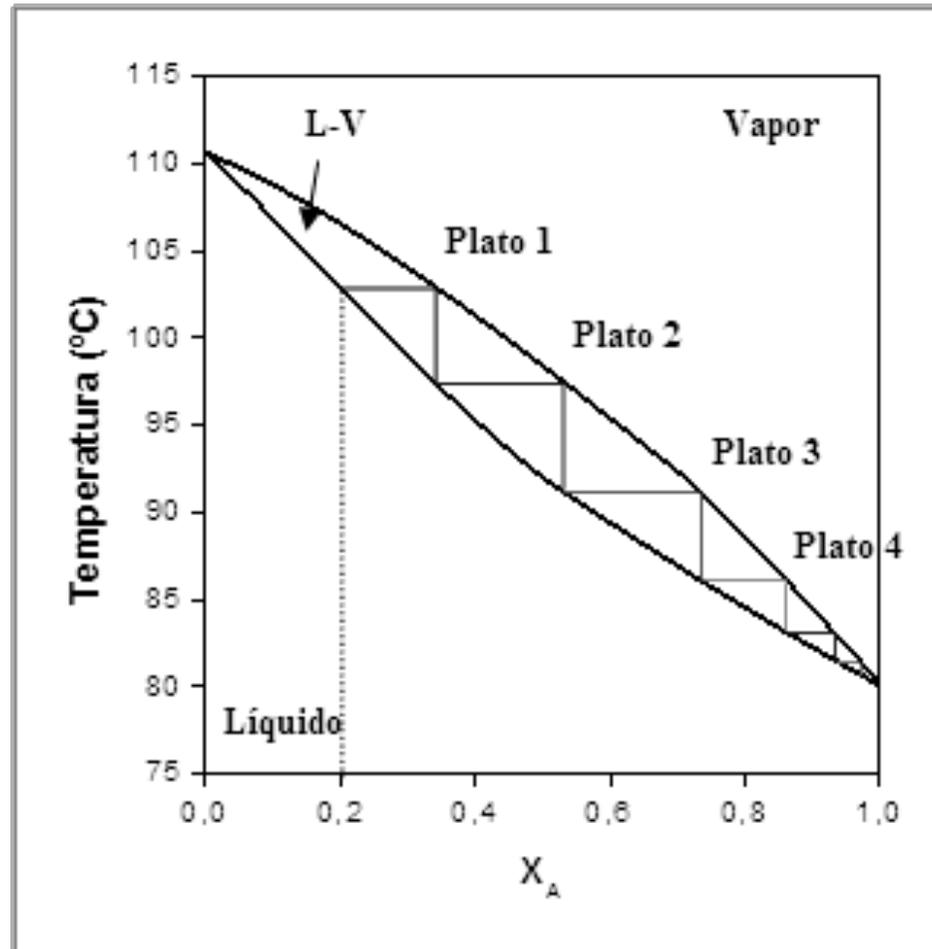
Es posible poner las dos curvas en el mismo gráfico poniendo en la absisa la fracción molar total de A

$T = \text{cte}$

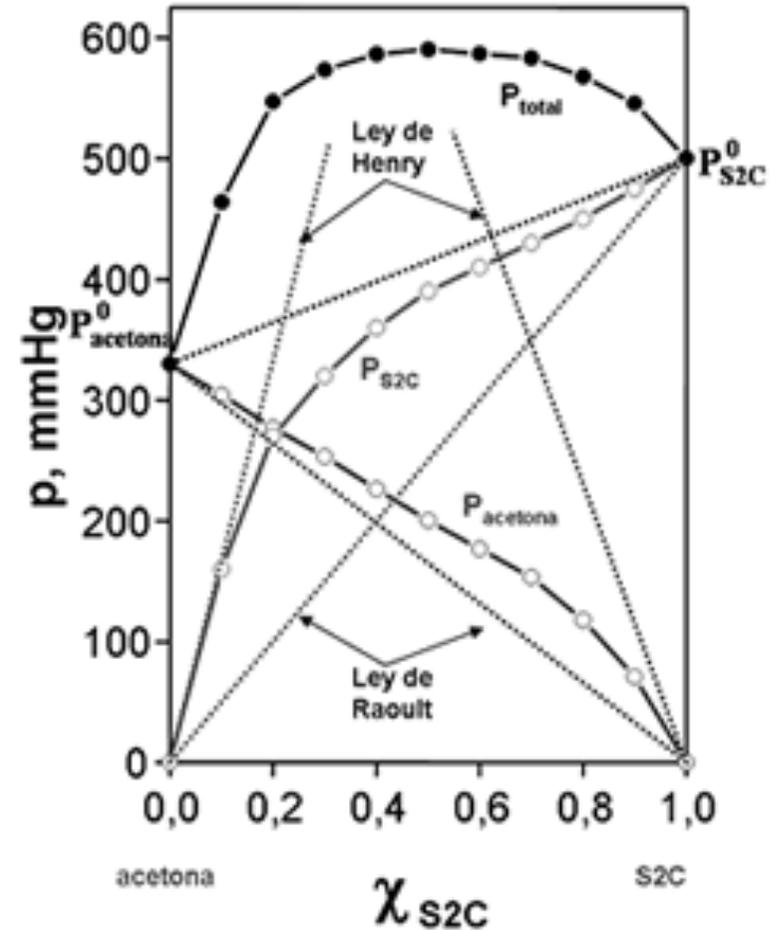
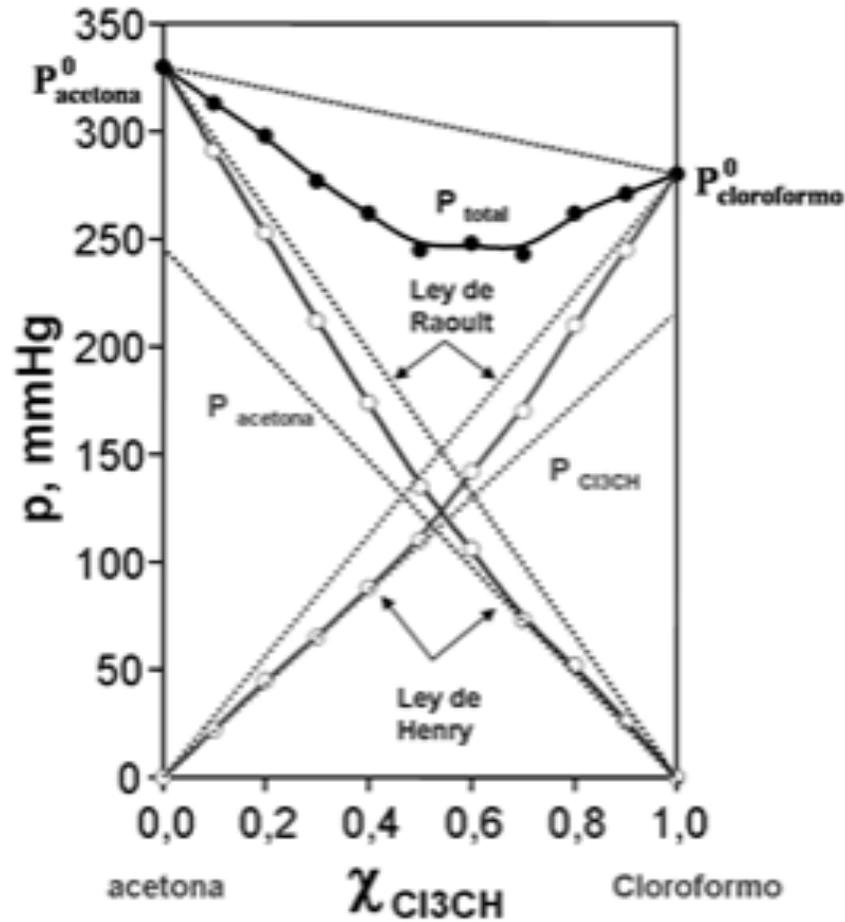




# Destilación fraccionada

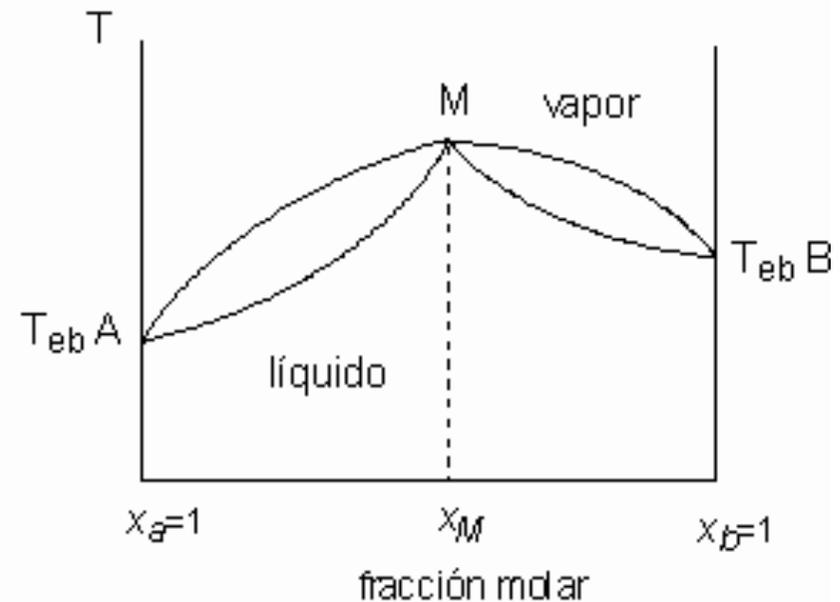
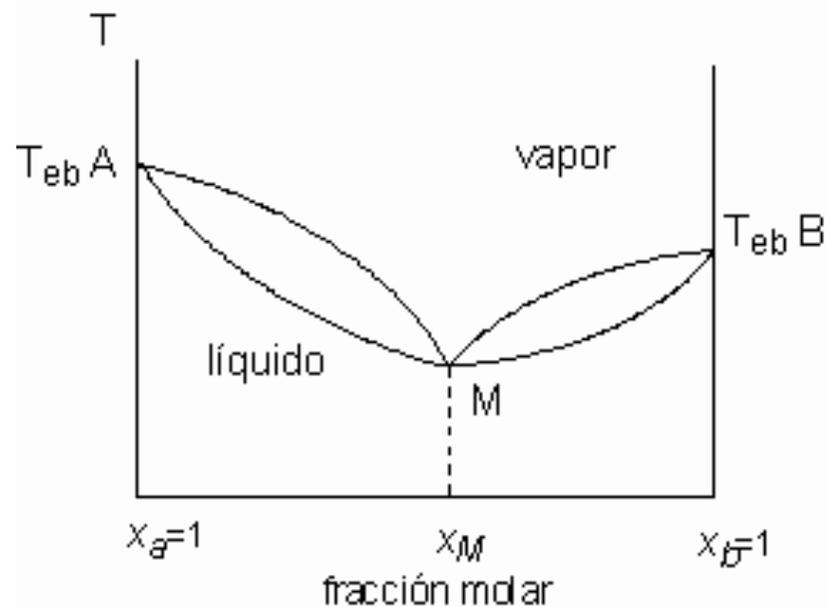


# Sistemas no-ideales I



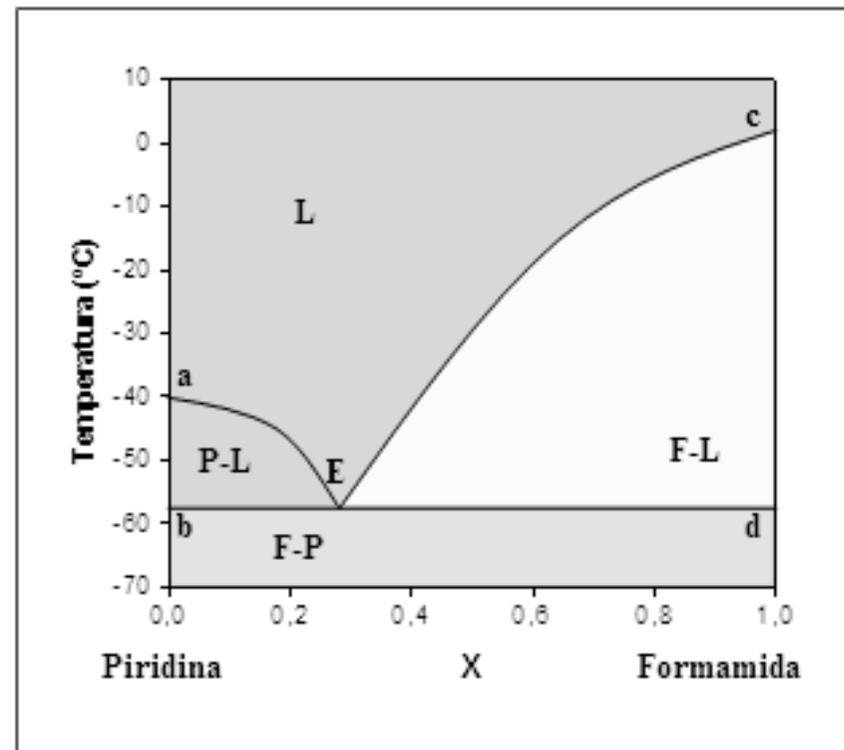
# Sistemas no ideales II

Cuando las desviaciones son muy grandes se forman azeótropos, que pueden ser de mínima o máxima



# Equilibrio sólido-líquido

- Sistema formado por dos componentes.
- Totalmente miscibles en fase líquida.
- Inmiscibles en fase sólida.



# 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  $\mu$  para sistemas ideales:
  - Gas ideal
  - Solución ideal
  - Solución idealmente diluida
- 2º Adaptamos las ecuaciones de sistemas ideales para poder describir sistemas reales.

# $\mu$ de un gas ideal I

- Para un componente puro  $\bar{G} = \mu$ .
- Expresamos  $\mu$  a cualquier presión en función de  $\mu$  a la presión estándar.

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

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

↓  
Energía libre  
Molar estándar

↓  
Presión estándar  
1 bar

# $\mu$ de un gas ideal II

- Gas ideal en una mezcla de gases ideales:

- Como las partículas no interaccionan entre si el  $\mu$  de un gas ideal en una mezcla de gases ideales es igual al  $\mu$  del gas cuando está puro a la misma presión.

$$\mu(T, P_2) = \bar{G}(T, P_2) = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln(P_2/P^\circ)$$

$$\mu(T, P_2) = \mu^\circ(T) + RT \ln(P_2/1\text{bar})$$

# $\mu$ para un componente de una solución ideal

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

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

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

$$\mu_i^{liq} = \underbrace{\mu_{i,liq}^{(I)}(T, P_{ext})}_{\text{Pot químico estándar Convención I}} + RT \ln(x_i^s)$$

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

Pot químico estándar  
Convención I

# $\mu$ para soluto de una solución idealmente diluida

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

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

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

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

Pot químico estándar  
Convención II

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

# Otras escalas

- Supongamos que tenemos una solución idealmente diluida.
- Queremos expresar el potencial químico en función de la molalidad en vez de la fracción molar.
- El potencial químico vale lo mismo, independientemente de las unidades que usemos para expresarlo.
- Cambiando el potencial estándar es posible expresar  $\mu_i$  en función de  $m_i$

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

# Otras escalas II

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

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} x_i = \frac{m_i M_A}{1000}$$

$M_A$  es la masa molecular del solvente expresada en g por mol.

- reemplazando

$$\mu_i = \mu_i^{(II)} + RT \ln \left( \frac{m_i M_A}{1000} \right) = \mu_i^m + RT \ln(m_i)$$

$$\mu_i = \mu_i^{(II)} + RT \ln \left( \frac{M_A}{1000} \right) + RT \ln(m_i)$$

- Con la definición propuesta para  $\mu_i^m$  es posible expresar el potencial químico en función de la molalidad en soluciones diluidas.

# Otras escalas III

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

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} x_i = \frac{M_A}{\rho_A 1000} [i]$$

$\rho_A$  es densidad del solvente expresada en g/ml o kg/l.

- reemplazando

$$\mu_i = \mu_i^{(II)} + RT \ln \left( \frac{M_A}{\rho_A 1000} [i] \right) = \mu_i^c + RT \ln ([i])$$

$$\mu_i = \mu_i^{(II)} + RT \ln \left( \frac{M_A}{\rho_A 1000} \right) + RT \ln ([i])$$

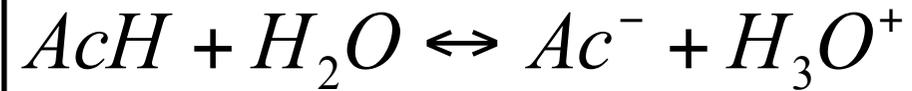
- Con la definición propuesta para  $\mu_i^c$  es posible expresar el potencial químico en función de la concentración molar en soluciones diluidas.

# Potenciales químicos en la escala de los bioquímicos

- Muchas especies de interés en bioquímica contienen grupos ionizables.
- Existen en solución como una mezcla de especies. Ej: fosfato:  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}^{-2}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_2^{-1}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_3$ .
- 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 definieron estados estándar en bioquímica que usan las concentraciones analíticas en lugar de las concentraciones reales en solución.

# Estado estándar en bioquímica II

- Se define a  $\text{pH}=7$ ,  $\text{pMg}=3$ ,  $I=0.25$ .
- Se simboliza con un símbolo “’”. Ej  $\Delta G_r'$ .
- El potencial químico se expresa en una escala de concentraciones molares “analíticas”.
- A  $\text{pH}=7$  el potencial químico del protón es igual a su potencial estándar.
- ¿Cómo se logra esta transformación?
- Consideramos el ejemplo del ácido acético.



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

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

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

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

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

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

El  $\mu$  del  $Ac^-$  se expresa en func de la conc analítica del  $AcH$ .

Se puede hacer algo análogo con el  $\mu$  del  $HAc$ .

# $\mu'$ para el protón

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

$$\mu_{H^+} = \underbrace{\mu_{H^+}^c + RT \ln(10^{-7})}_{\mu'_{H^+}} + RT \ln\left(\frac{[H^+]}{10^{-7}}\right)$$

$$\mu_{H^+} = \mu'_{H^+} + RT \ln(a'_{H^+})$$

# 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

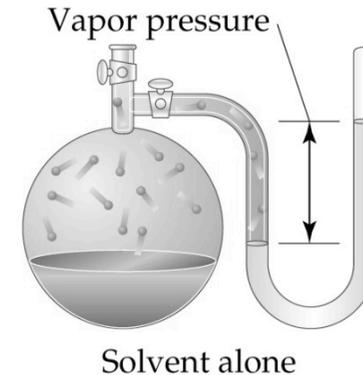
- Suponemos un soluto no volátil
- Suponemos que se cumple la ley de Raoult para el solvente

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

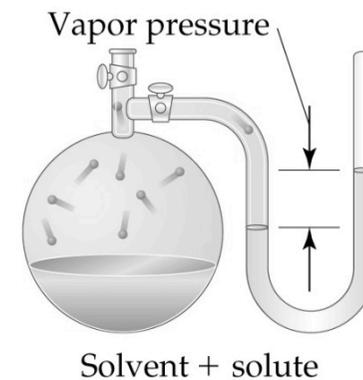
$$\Delta P = P^0 - P^0 x_{ste}$$

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

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

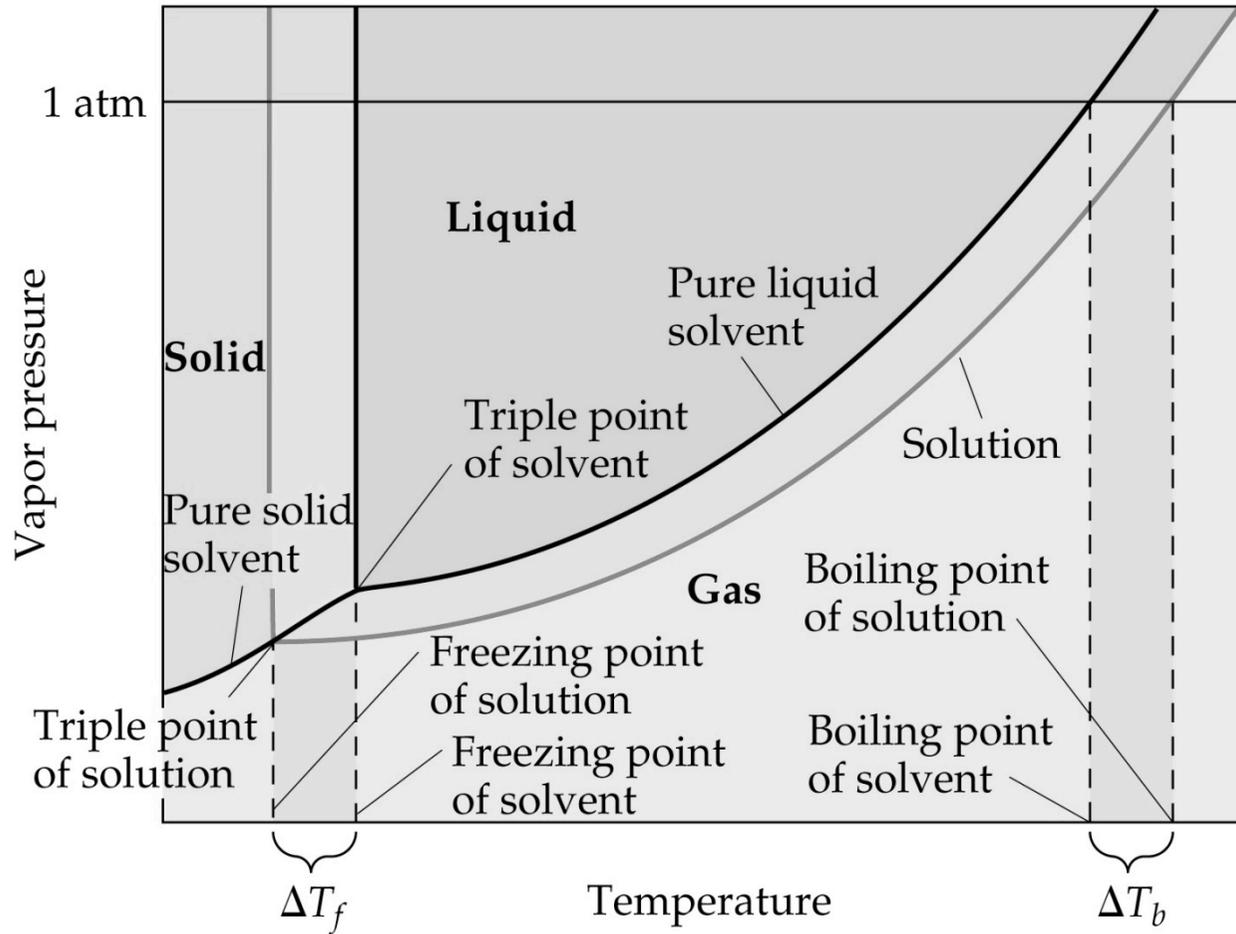


(a)

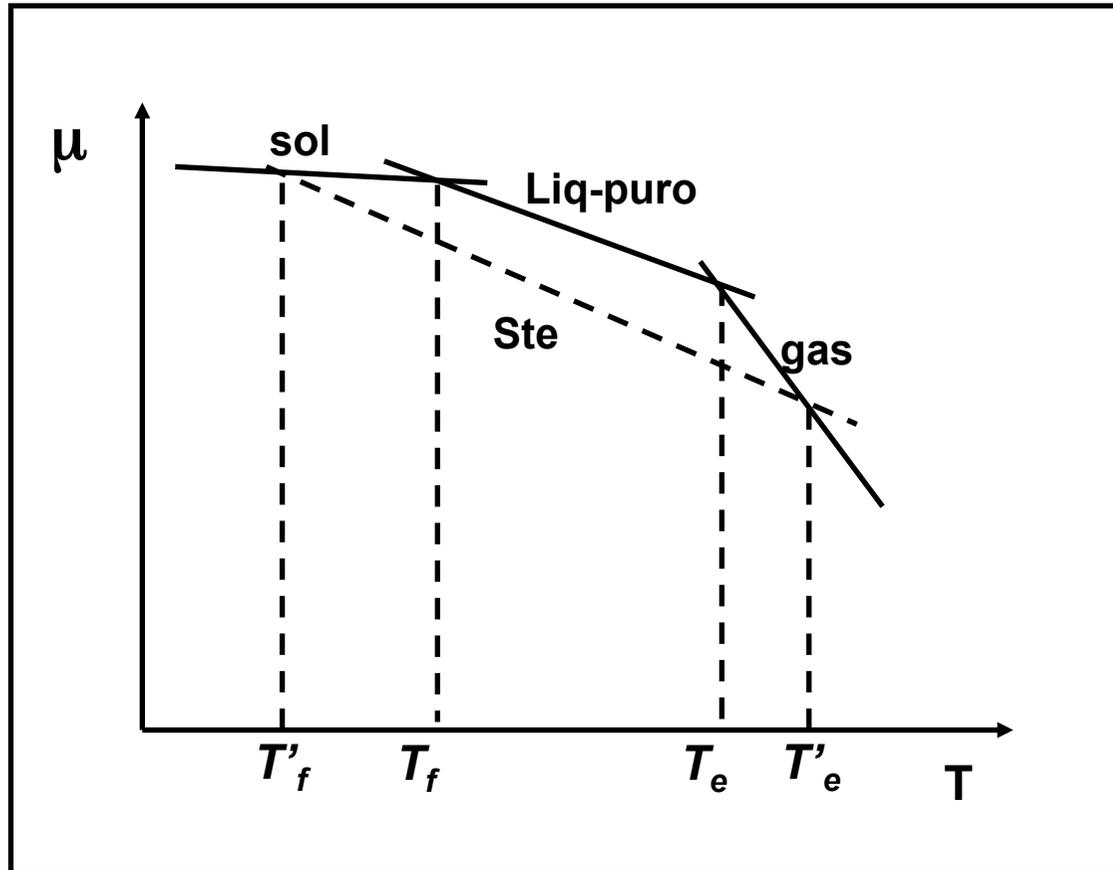


(b)

# Cambios de $T_f$ y $T_e$



# Una explicación desde $\mu$



# 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  $\Delta T$  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 $K_e$

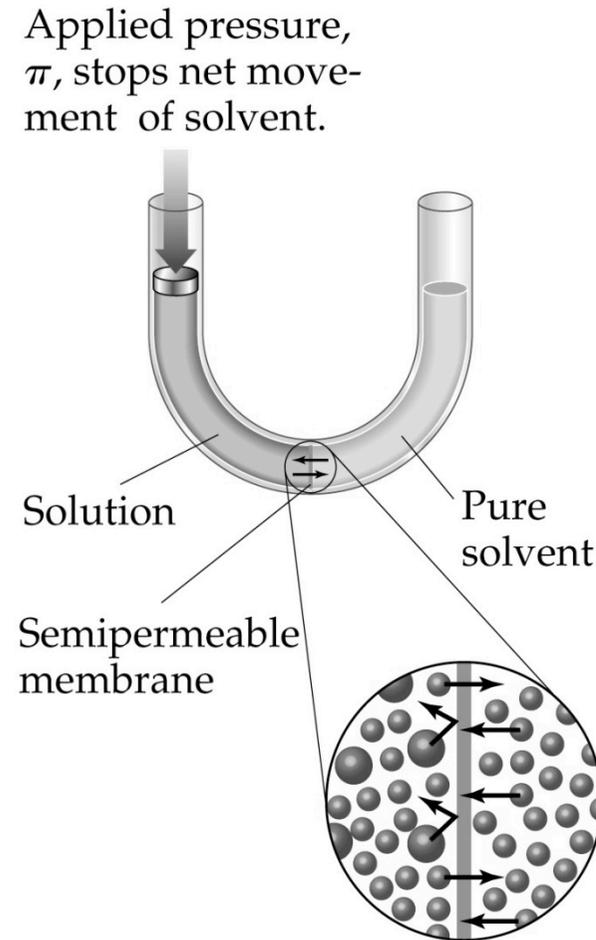
TABLE 13.4 Molal Boiling-Point-Elevation and Freezing-Point-Depression Constants

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

Si tuviera que determinar un peso molecular midiendo un  $T_b$ ,  
¿Qué propiedad mediría  $T_f$  o  $T_e$ ?

# 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  $\pi$ .



# 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  $\Delta T_f$  o  $\pi$  para una solución formada con una masa conocida de soluto.
- **Determinación de grados de asociación.**
  - Se mide  $\Delta T_f$  o  $\pi$  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

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

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

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

Ecuaciones similares pueden escribirse para otras escalas de concentración

# 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  $\mu_i^*$  y c/u de ellas conduce a un valor distinto de la actividad.

# Ej 1: sistema racional

- Elige el potencial químico estándar como el potencial químico del líquido puro

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

- 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?

# Ej 1: 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  $x_i \rightarrow$   
de Raoult.

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

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

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

## Ej 2: sistema práctico

- 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?

## Ej 2: sistema práctico II

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

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

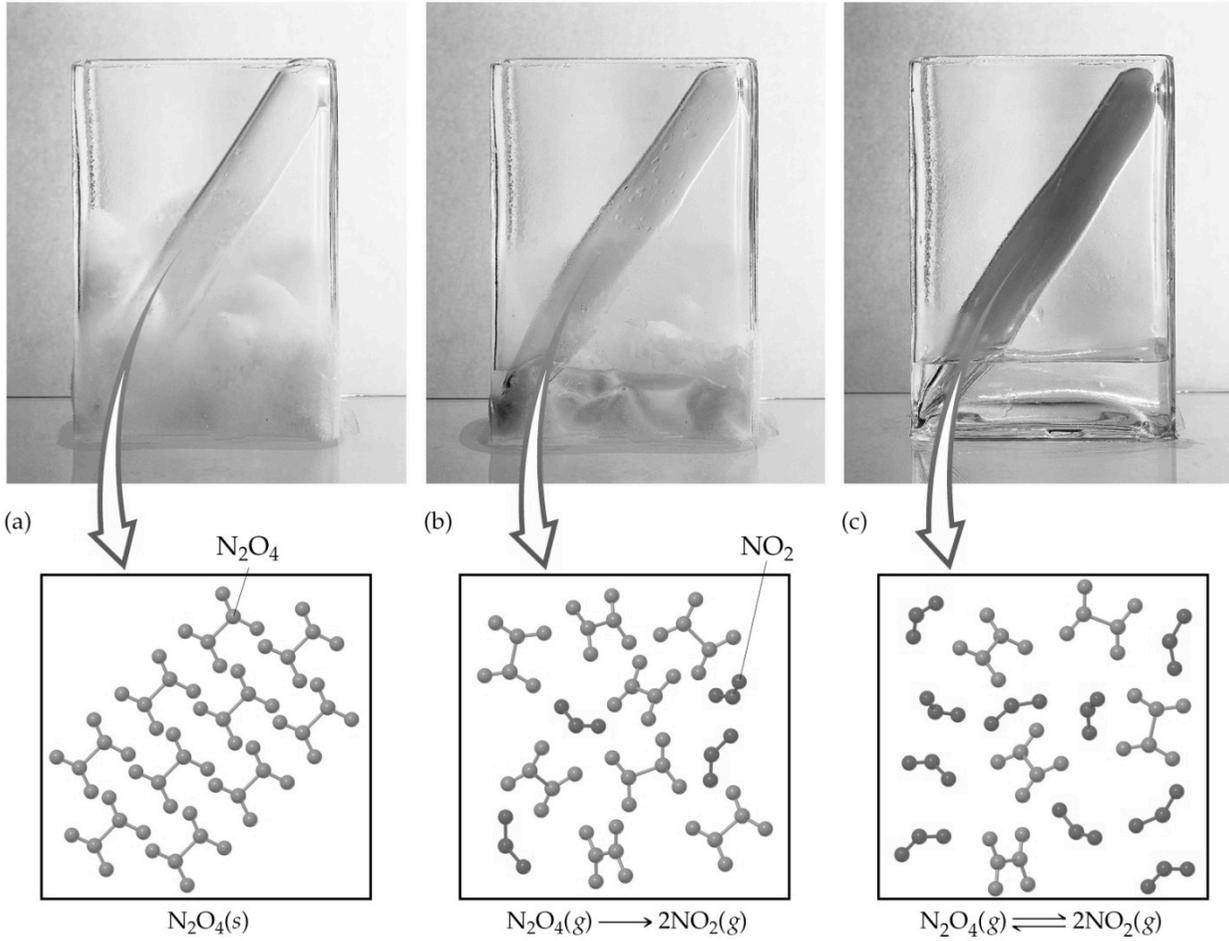
A medida que  $x_i \rightarrow 0$ , el componente cumple con mayor exactitud la ley de Henry.

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

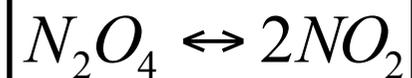
$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (\gamma_i^{(II)}) = 1 \implies \lim_{x_i \rightarrow 0} (a_i^{(II)}) = x_i$$

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

# Equilibrio químico



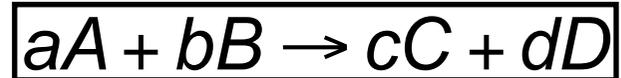
# Relaciones constantes en el equilibrio



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

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

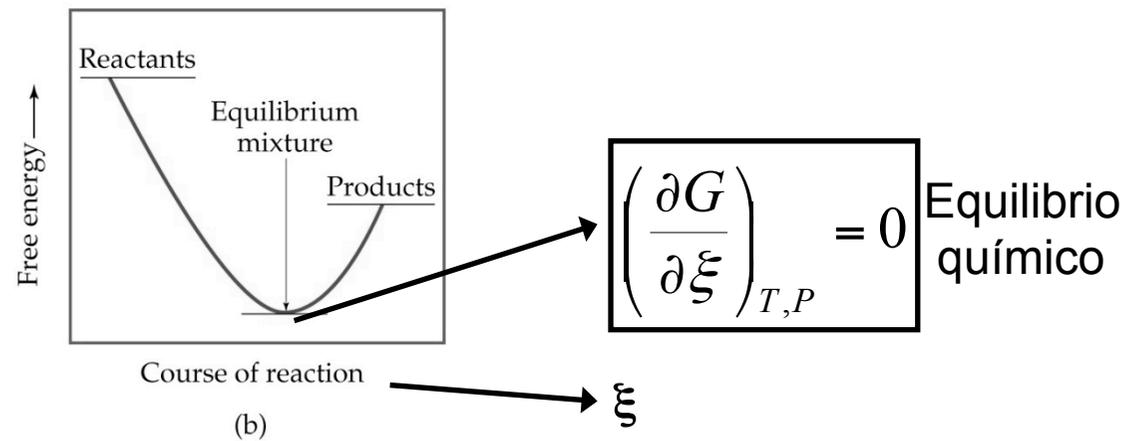
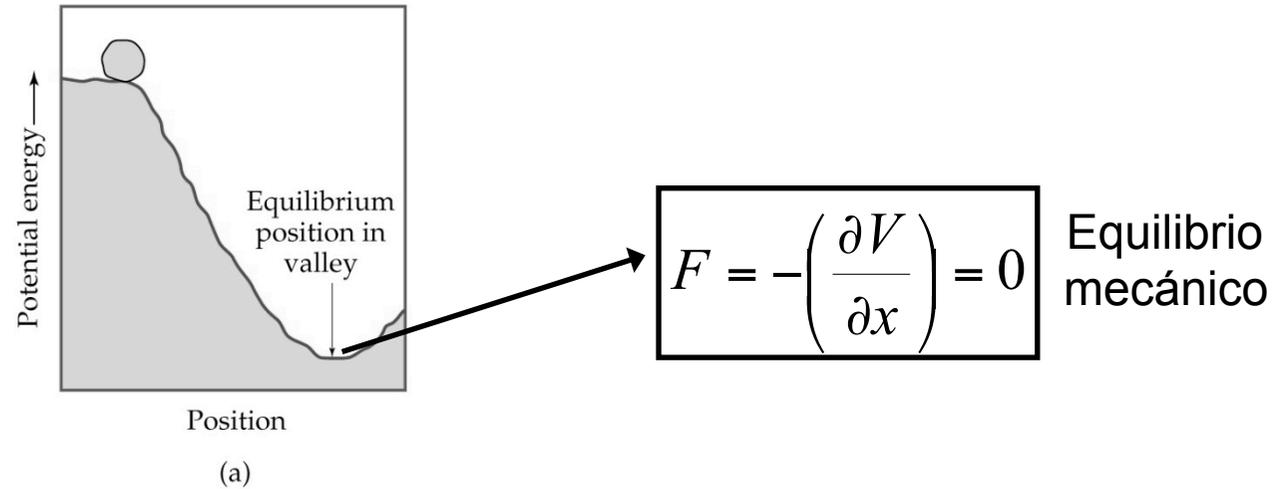
$$dG = \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi$$

En el equilibrio

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

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


# Analogía con la energía potencial



# Sobre el avance de reacción

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

- El valor de  $\xi$  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  $\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i$
- Necesitamos una expresión para  $\Delta G_r$  en función de la composición de la mezcla.
- Es aquí donde utilizamos las expresiones que hemos desarrollado para  $\mu_i$

# 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

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

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

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

Independiente  
de las concentraciones

Dependiente  
de las concentraciones

Cociente arbitrario  
de reacción

# La constante de equilibrio III

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

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

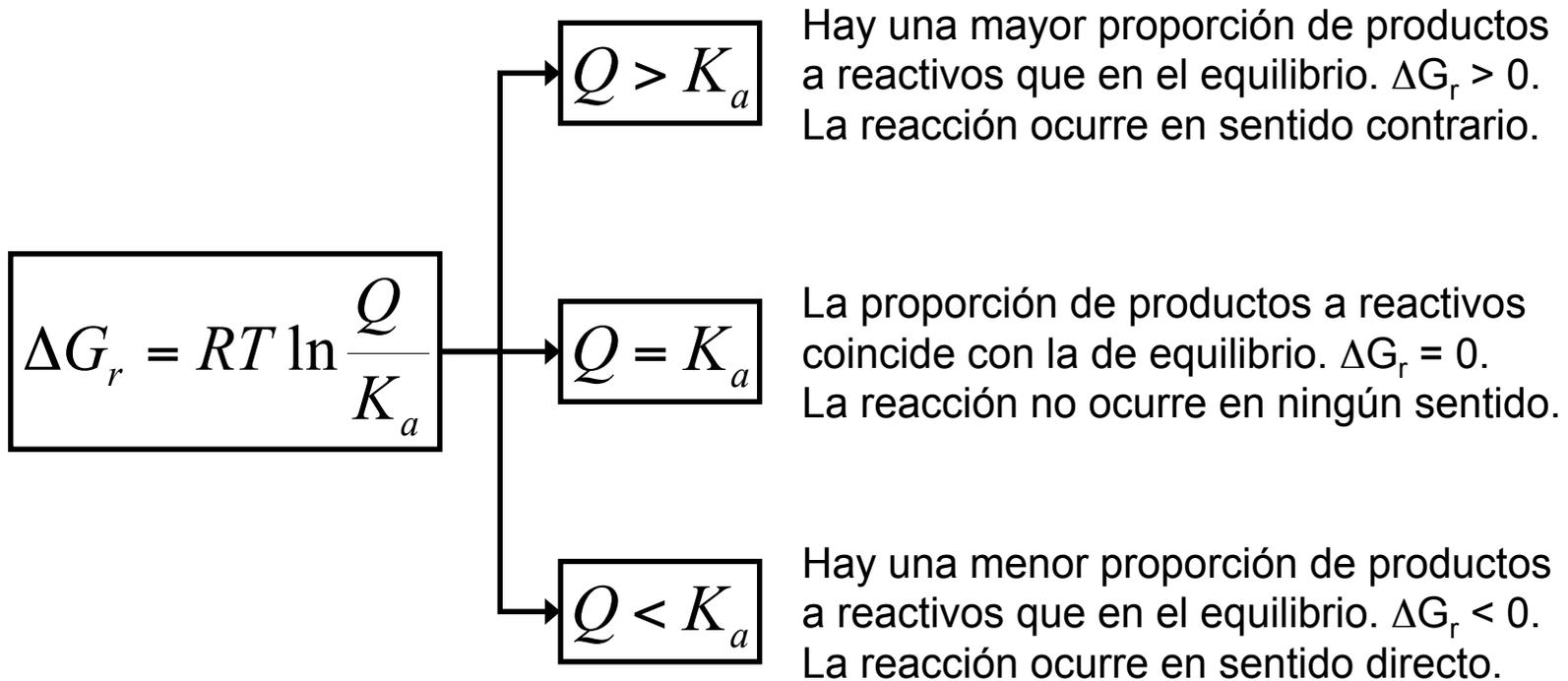
Cociente de  
funciones de la concentración

Término independiente  
de las concentraciones

Es una constante si  
la temperatura es constante

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

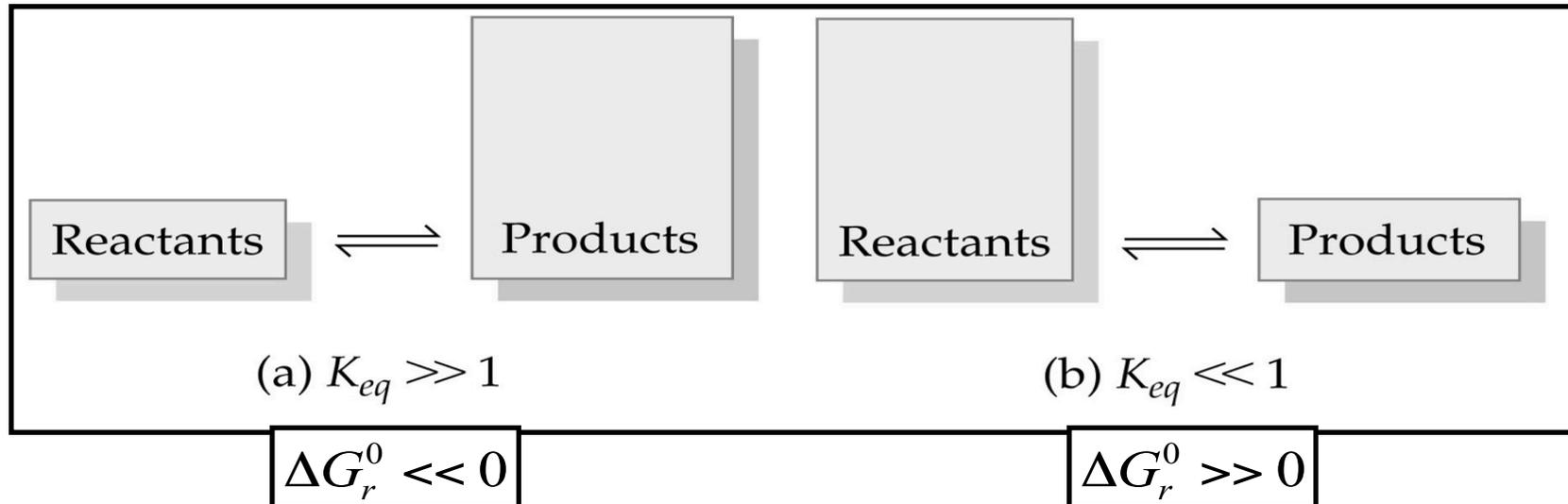
# La constante de equilibrio IV



# 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.
  - $P_{\text{ext}}$  (aunque esta dependencia es leve y usualmente se desprecia).

# ¿Qué nos indican $K_a$ y $\Delta G_r^0$ ?



- $K_a$  y  $\Delta G_r^0$  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.

# $K_a$ , $K_c$ 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  $T$ .

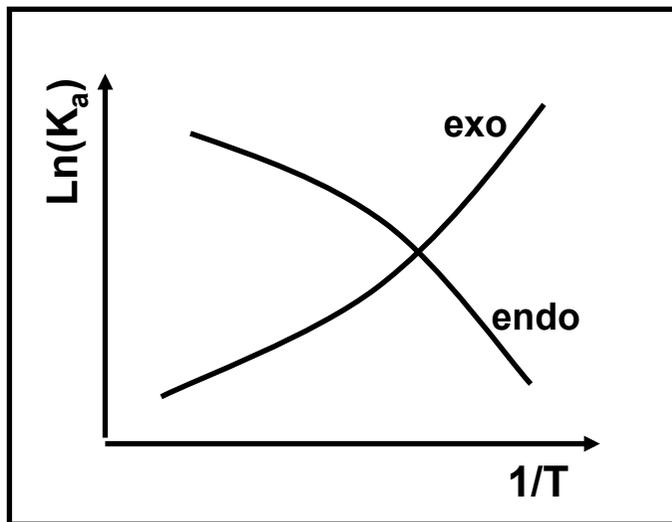
Si  $\Delta H_r^0 < 0$  la derivada es negativa.  
El ln de  $K_a$  y por lo tanto  $K_a$  disminuyen al aumentar  $T$ .

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

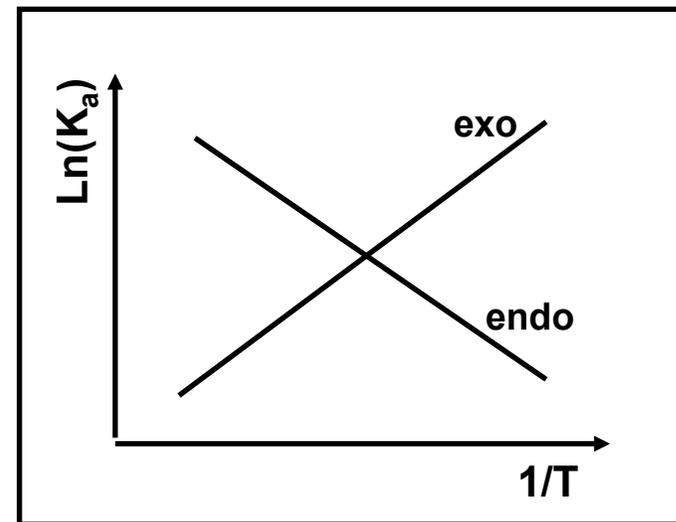
¿Cómo haría para determinar  $\Delta H_r^0$  a partir de determinaciones de  $K_a$  a distintas temperaturas?

# Dependencia de $K_a$ con $T$ III

Si  $r^0$  depende de  $T$   
Si el intervalo de  $T$  es grande.



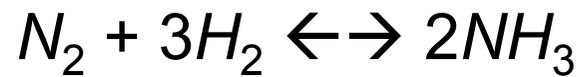
Si  $r^0$  no depende de  $T$   
Si el intervalo de  $T$  es chico.



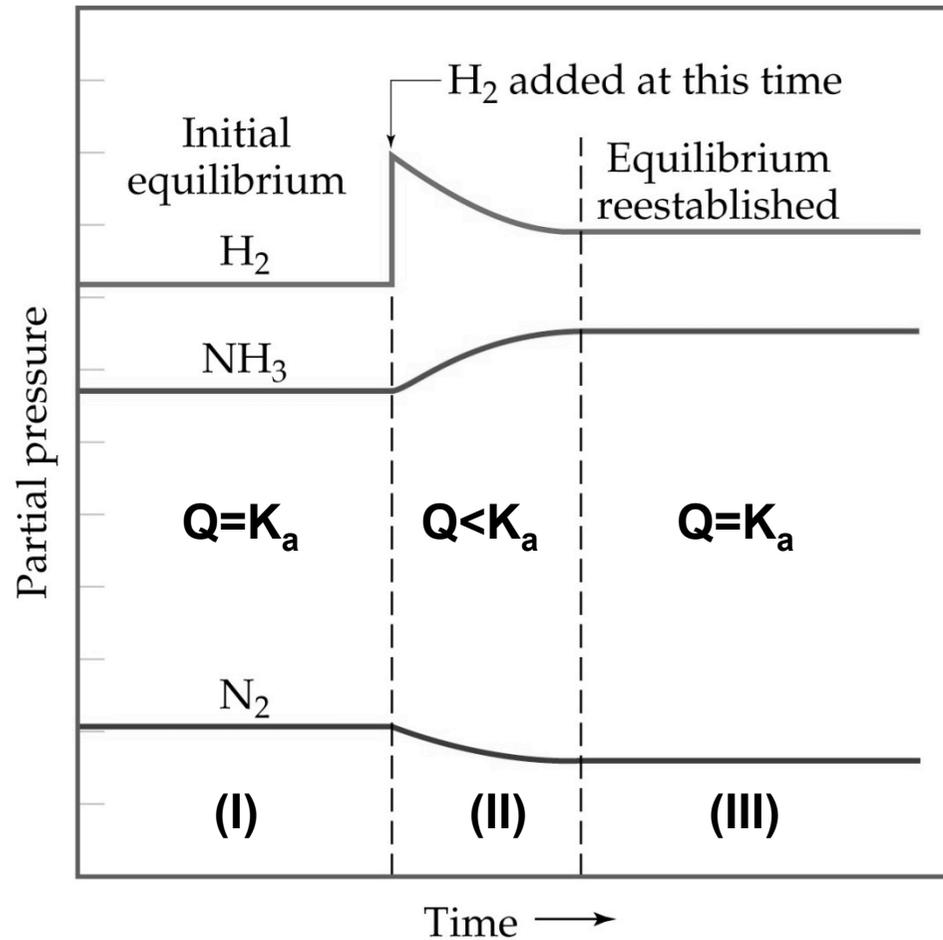
# ¿Cómo perturbar a un sistema en equilibrio?

- 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).

# Cambio en la composición del sistema

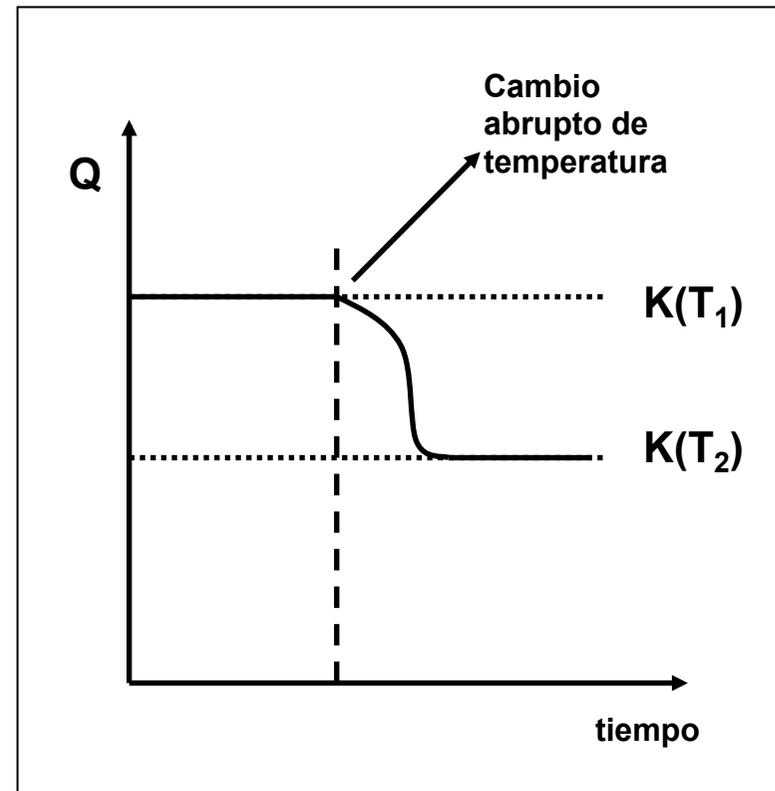


Notar que las concentraciones en (I) y (III) son diferentes.

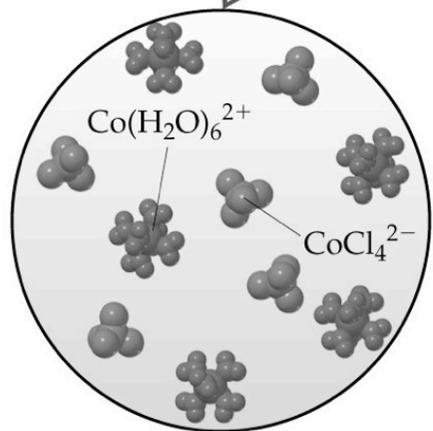


# Cambios en $K_a$

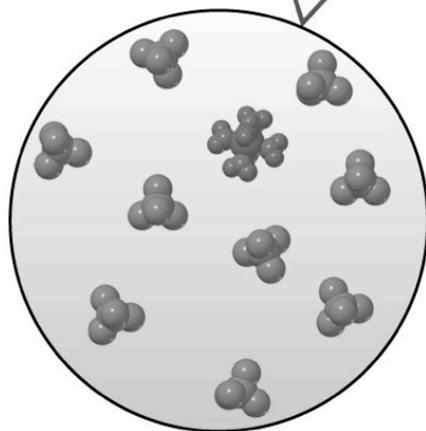
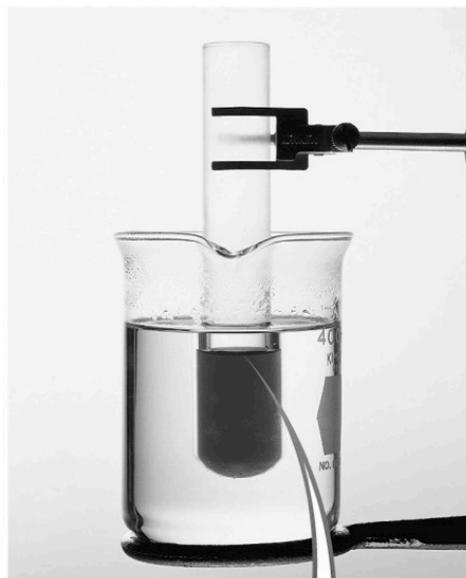
- Consideremos como ejemplo una reacción exotérmica.
- ¿Qué ocurre si en determinado momento aumentamos la temperatura?



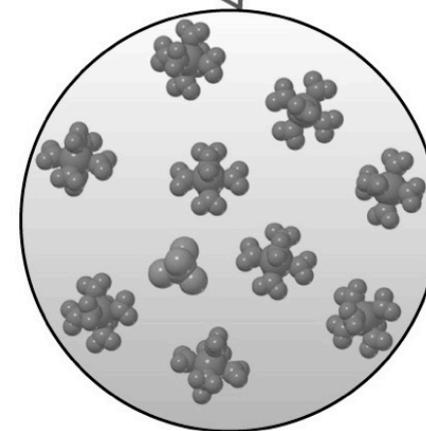
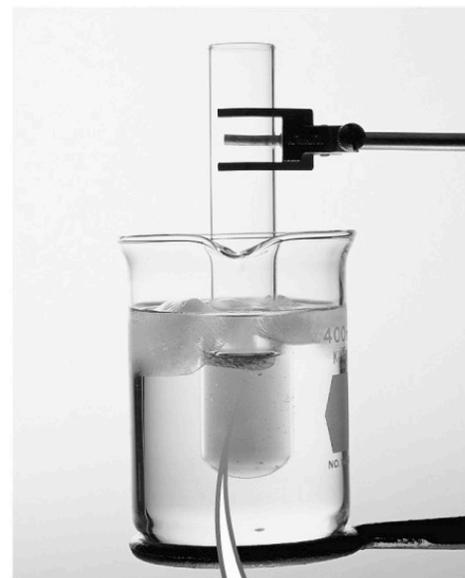
¿Cómo sería un gráfico de concentraciones en función del tiempo?



(a) At room temperature both the pink  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  and blue  $\text{CoCl}_4^{2-}$  ions are present in significant amounts, giving a violet color to the solution.



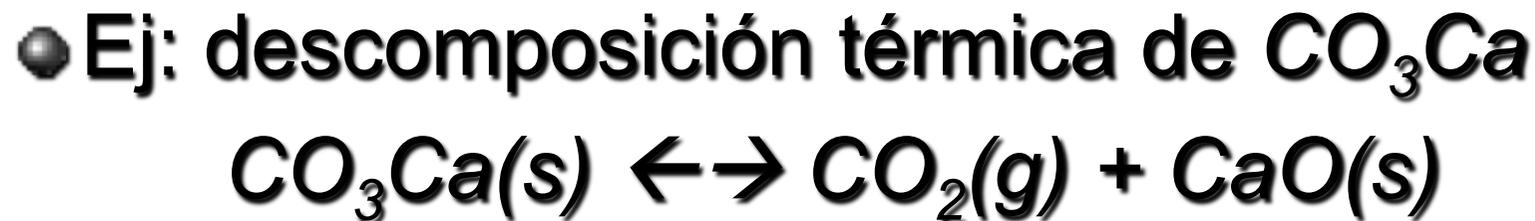
(b) Heating the solution shifts the equilibrium to the right, forming more blue  $\text{CoCl}_4^{2-}$ .

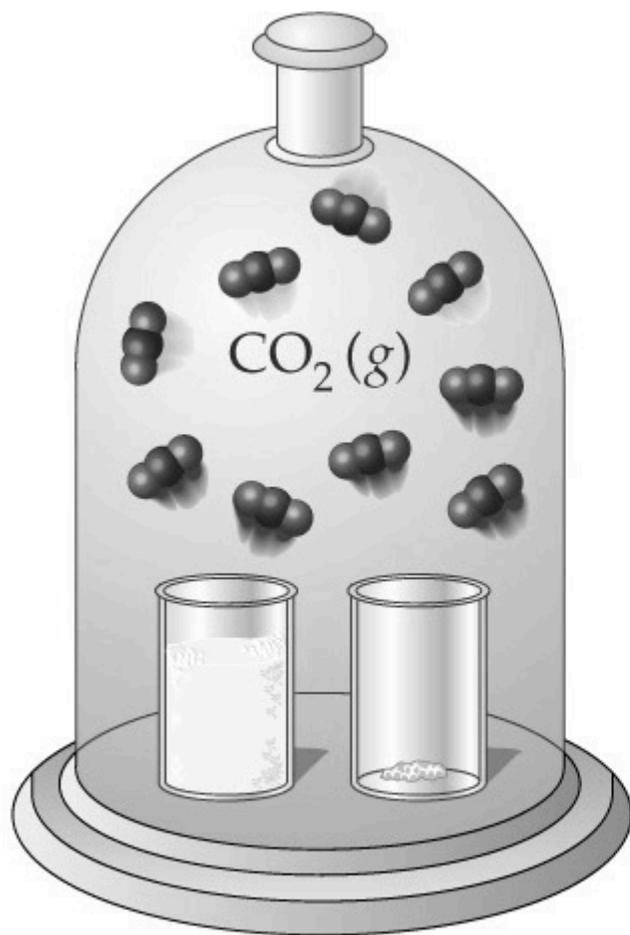


(c) Cooling the solution shifts the equilibrium to the left, toward pink  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

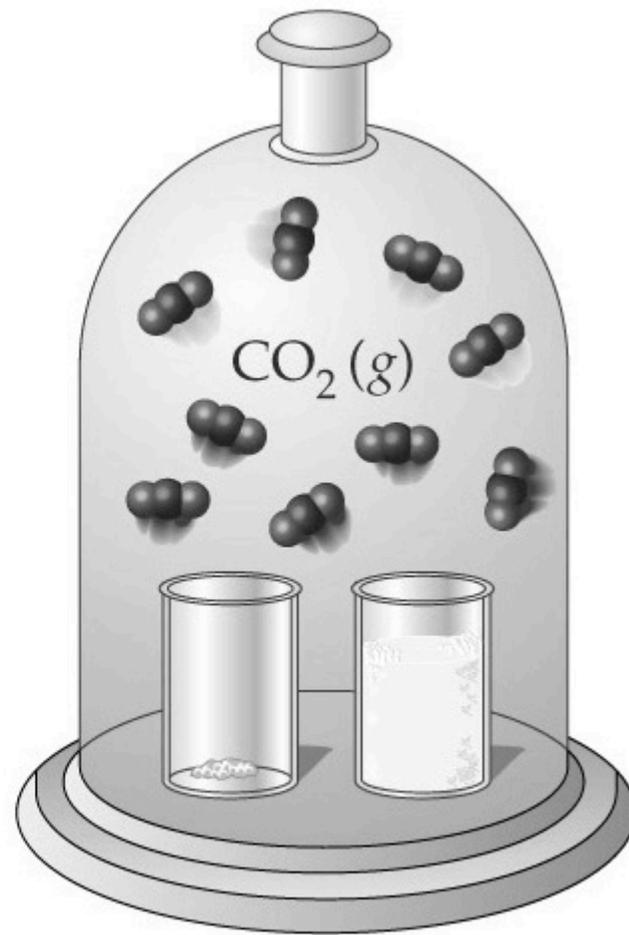
# Equilibrio en sistemas heterogéneos

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





CaO CaCO<sub>3</sub>



CaO CaCO<sub>3</sub>

$$\Delta G_r = \mu_{CO_2} + \mu_{CaO} - \mu_{CO_3Ca} = 0$$

En el equilibrio

$$\mu_{CO_2} = \mu_{CO_2}^0 + RT \ln(p_{CO_2})$$

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

El  $CaO$  constituye una fase pura  
 $x_{CaO}=1$  en esa fase.

$$\mu_{CO_3Ca} = \mu_{CO_3Ca}^0$$

El  $CO_3Ca$  constituye una fase pura  
 $x_{CO_3Ca}=1$  en esa fase.

$$\mu_{CO_2}^0 + \mu_{CaO}^0 - \mu_{CO_3Ca}^0 = -RT \ln(p_{CO_2})$$

$$\Delta G_r^0$$

$$K_p$$

# Procesos acoplados

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



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

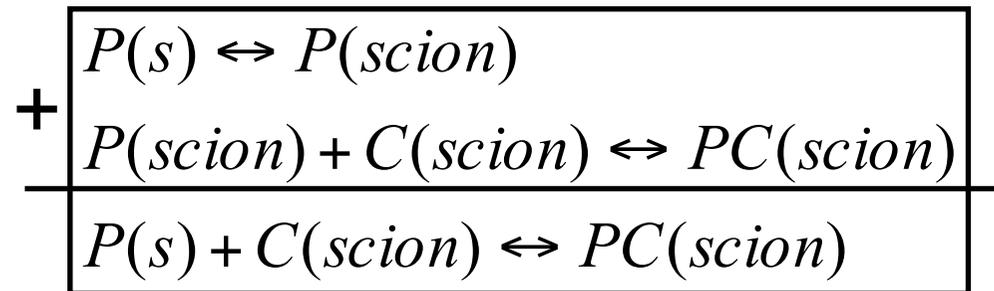
$$\mu_{PC}^{0,scion} - (\mu_P^{0,scion} + \mu_C^{0,scion}) = -RT \ln \left( \frac{a_{PC}^{scion}}{a_P^{scion} a_C^{scion}} \right)$$

$$\Delta G_r^0$$

$$K$$

# Procesos acoplados II

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



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

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

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.

# Cuándo un acoplamiento es útil para aumentar la conversión de una reacción?

Considere los siguientes equilibrio químicos

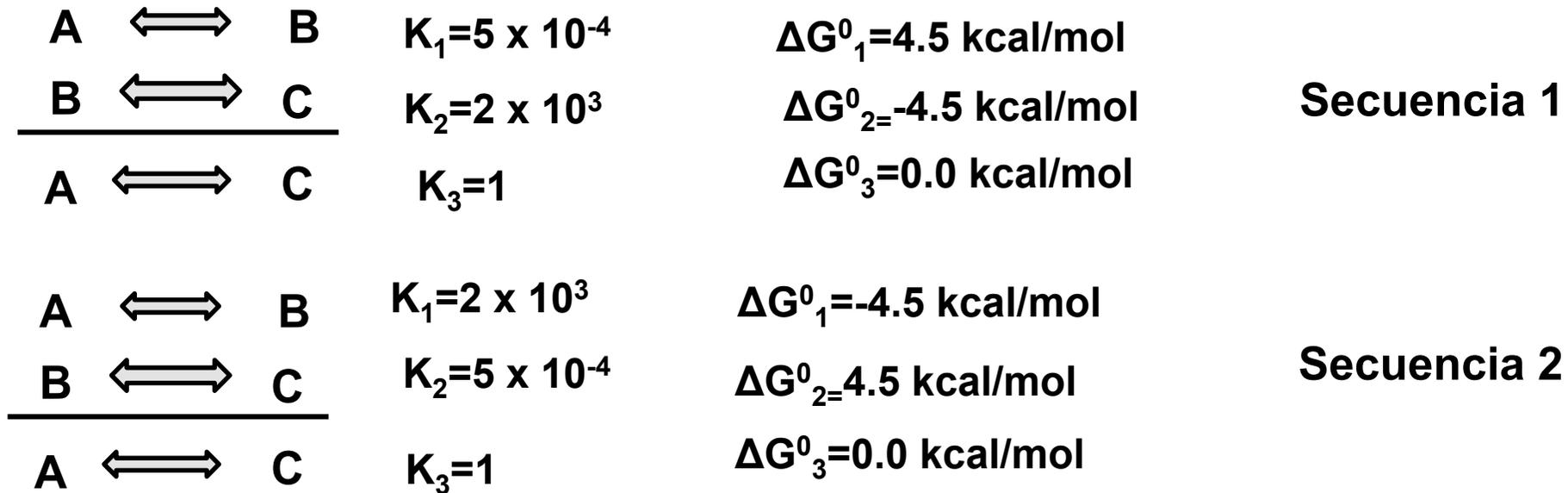


# Ejemplo 1

Analizamos si los siguiente acomplamientos son equivalentes

<b>A</b> $\rightleftharpoons$ <b>B</b>	$K_1=5 \times 10^{-4}$	$\Delta G^0_1=4.5 \text{ kcal/mol}$	
<b>B</b> $\rightleftharpoons$ <b>C</b>	$K_2=2 \times 10^3$	$\Delta G^0_2=-4.5 \text{ kcal/mol}$	
<hr/>			
<b>A</b> $\rightleftharpoons$ <b>C</b>	$K_3=1$	$\Delta G^0_3=0.0 \text{ kcal/mol}$	
			<b>T=298K</b>
<b>A</b> $\rightleftharpoons$ <b>B</b>	$K_1=2 \times 10^3$	$\Delta G^0_1=-4.5 \text{ kcal/mol}$	
<b>B</b> $\rightleftharpoons$ <b>C</b>	$K_2=5 \times 10^{-4}$	$\Delta G^0_2=4.5 \text{ kcal/mol}$	
<hr/>			
<b>A</b> $\rightleftharpoons$ <b>C</b>	$K_3=1$	$\Delta G^0_3=0.0 \text{ kcal/mol}$	

Consideramos la situación en la que inicialmente tenemos una solución 1 M de A, mientras que las conc de B y C son cero.



**Cual de los siguientes items es verdadero?**

- . En la secuencia 1 se obtiene mas cantidad de C**
- . En la secuencia 2 se obtiene mas cantidad de C**
- . En ambas secuencias se obtiene la misma cantidad de C**



$$K_1 = \frac{[x-y]}{[1-x]}$$

$$K_2 = \frac{[y]}{[x-y]}$$

$$[x] = \frac{K_1}{1 + K_1 - \frac{K_2}{1 + K_2}}$$

$$[y] = \frac{K_2 [x]}{1 + K_2}$$



	$K_1$	$K_2$	A	B	C
<b>Secuencia 1</b>	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^3$	<b>0.4998</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.4998</b>
<b>Secuencia 2</b>	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-4}$	<b>0.00049</b>	<b>0.9990</b>	<b>0.00049</b>

A pesar de que las constantes de equilibrio son iguales las conversiones son diferentes!

# Para destacar

- La constante de equilibrio sólo indica la relación de concentraciones en el eq. Pero no nos dice si las concentraciones en el numerador o denominador son grandes o chicas.
- En el sistema  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$  se establece un equilibrio entre A y C porque hay equilibrio entre A y B y entre B y C.
- Aunque podemos escribir  $A \rightleftharpoons C$  para simplificar, en los cálculos sobre la conversión no debemos perder de vista que la especie B (que no aparece en la estequiometría), también está presente en el medio.

Consideremos la siguiente reacción para  $[\text{Fructuosa}]_0 = [\text{P}_i]_0 = 1 \text{ M}$



La concentración de F-6-P en el equilibrio es:

$$K_1 = 10^{-2} = \frac{[\text{F6P}]}{[\text{Fructosa}][\text{P}_i]} = \frac{x}{(1-x)^2} \quad \rightarrow x = 0.0098 \quad [\text{F6P}] = 0.0098$$

Ahora analizamos la misma reacción si en el medio tenemos ATP con  $[\text{ATP}]_0 = 1$ .



En el nuevo equilibrio, tendremos más, menos o lo mismo de F-6 P ?

Ahora la reacción neta es:



Resolviendo el sistema de ecuaciones para el caso acoplado (similar al ejemplo anterior) se obtiene que la concentración de F-6-P en el nuevo equilibrio es:

$$[\text{F-6-P}]_{\text{eq}}=0.0194$$

Este número es casi el doble del que se obtiene en ausencia de ATP. La diferencia se debe a que en el equilibrio, la hidrólisis de ATP tiene una concentración de  $P_i$  relativamente alta. Esto produce una mayor conversión a F-6-P en fosforilación de la fructosa. (acción de masas).

# Advertencia

- A pesar de que la reacción global es:

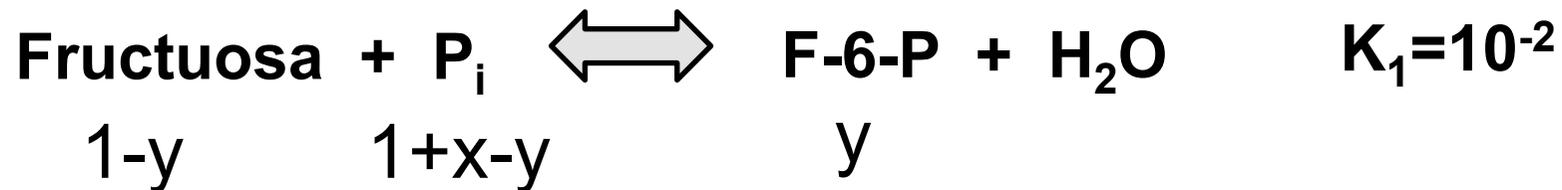


- No hay que perder de vista que en el sistema hay dos equilibrios que deben cumplirse simultáneamente:



- Por ende en el equilibrio también hay  $\text{P}_i$  presente aunque no éste no aparezca en la reacción global.

- Para  $[ATP]_0=[Fruc]_0=[Pi]_0=1M$  tendremos:



- Planteando estas eq se obtiene una  $[F-6-P]$  en equilibrio de  $1.94 \cdot 10^{-2}$  (dada anteriormente).
- Aunque este valor es el doble del obtenido en ausencia de ATP, aun la conversión es baja.

La situación es completamente diferente en presencia de la enzima fosfoquinasa que cataliza directamente la reacción



En presencia de la enzima la transferencia de Pi desde el ATP a la fructosa es directa.

Al no haber Pi libre se logra una conversión mucho más alta.

Notar que en este caso es correcto considerar que las concentraciones de equilibrio de F-6-P y ADP son iguales.

$$K = 10^3 = \frac{[\text{Fruc}][\text{ATP}]}{[\text{F6P}][\text{ADP}]} = \frac{x^2}{(1-x)^2} \Rightarrow x = 0.96$$

La reacción se completa casi en su totalidad lográndose una alta conversión a F-6-P

# Repaso electroquímica

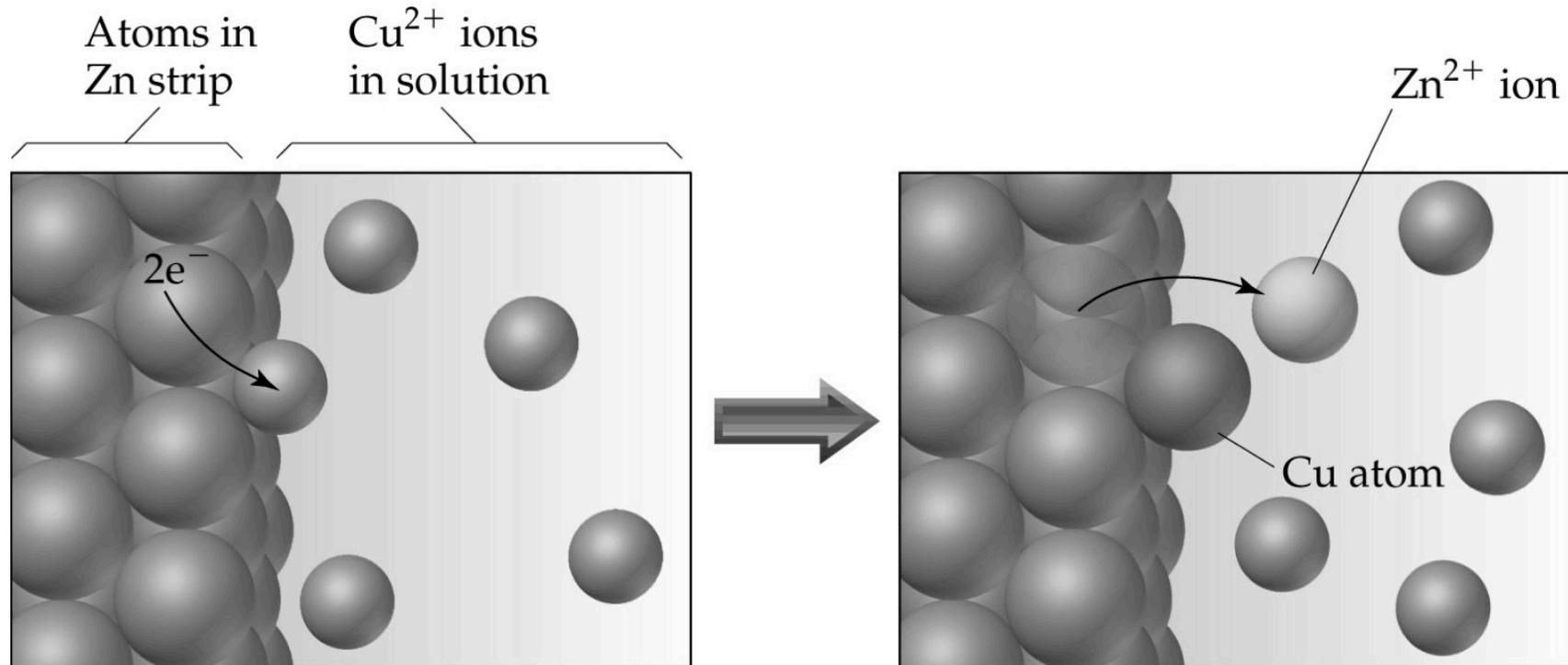
- **Reacción redox: reacción en la que un reactivo reduce su número de oxidación mientras que otro lo aumenta.**
- **El reactivo que gana electrones se reduce, disminuye su número de oxidación.**
- **El reactivo que pierde electrones se oxida, aumenta su número de oxidación**

# 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  $Cu^0$ .

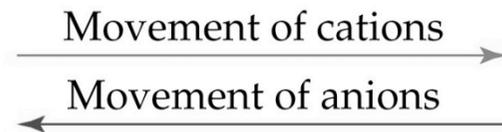
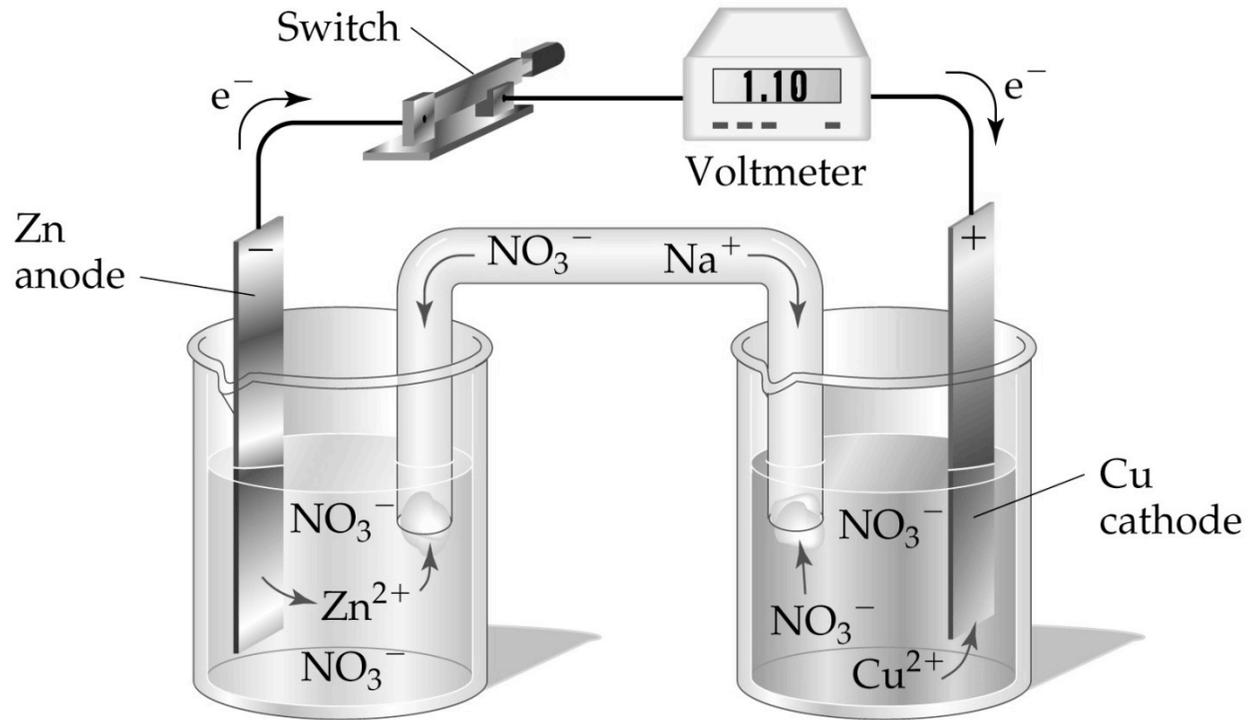


# Visión atómica del proceso



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.

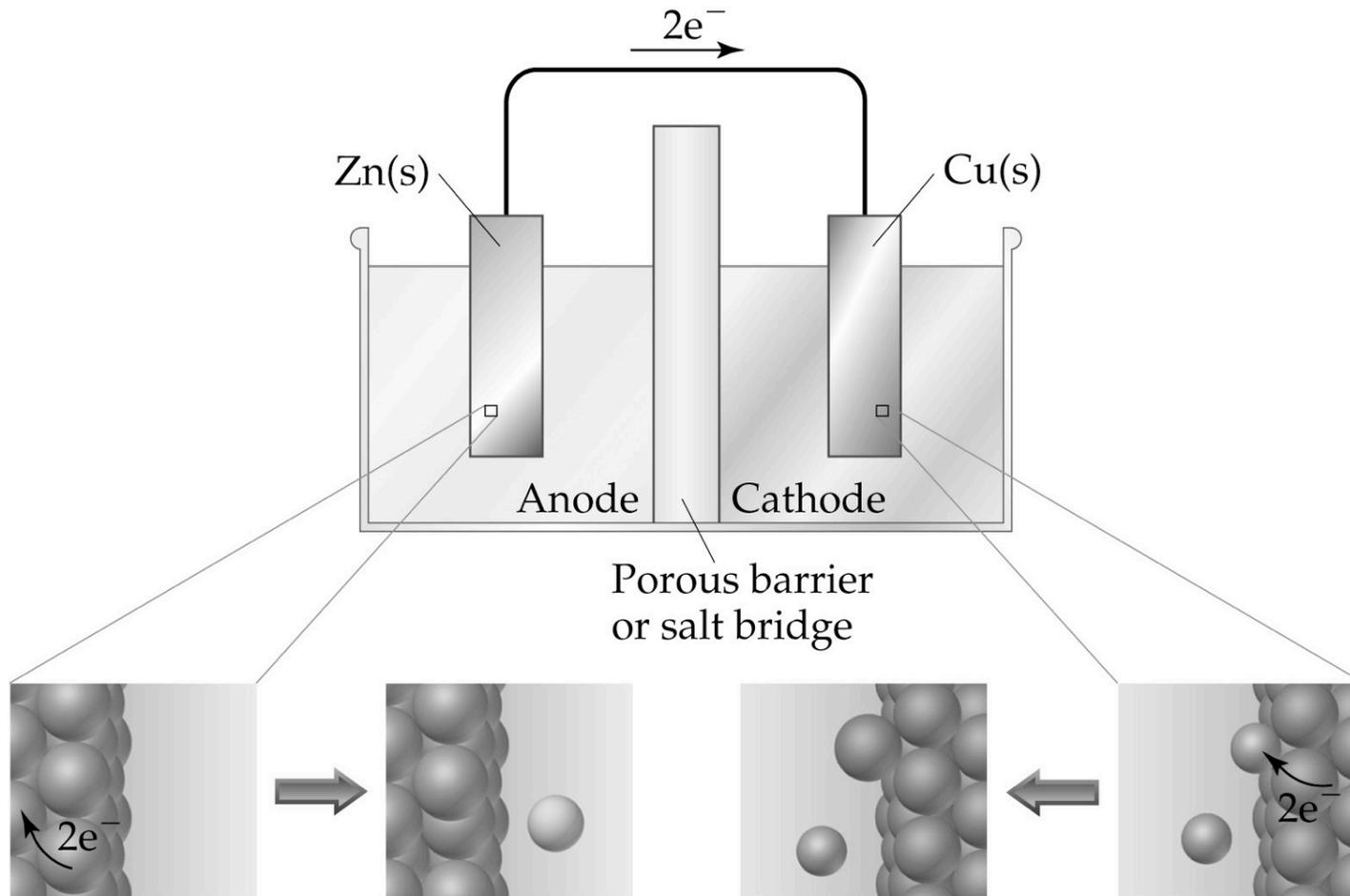
# Celda voltaica



# 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.

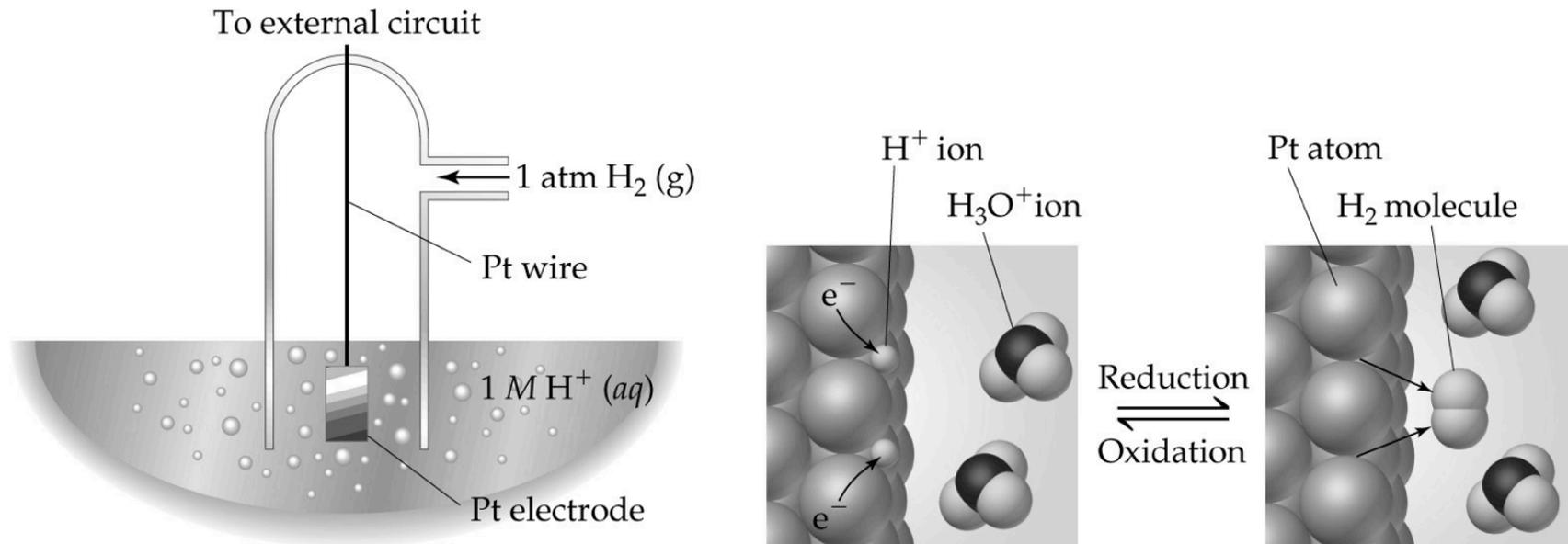
# Celda voltaica III



# FEM de una celda

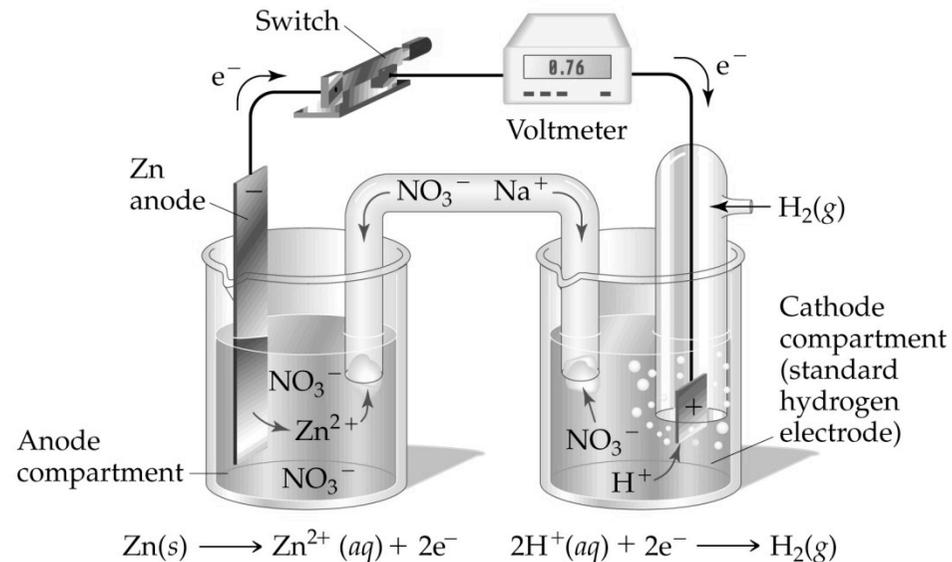
- Es la diferencia de potencial que se debe aplicar entre los bornes de la celda para evitar que circule corriente por el circuito externo.
- Para soluciones de actividad 1 en las especies activas y a 25°C, la fem de la celda se denomina fem o potencial estándar.
- Los potenciales estándar de cualquier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

# Electrodo normal de hidrógeno



# El electrodo normal de hidrógeno

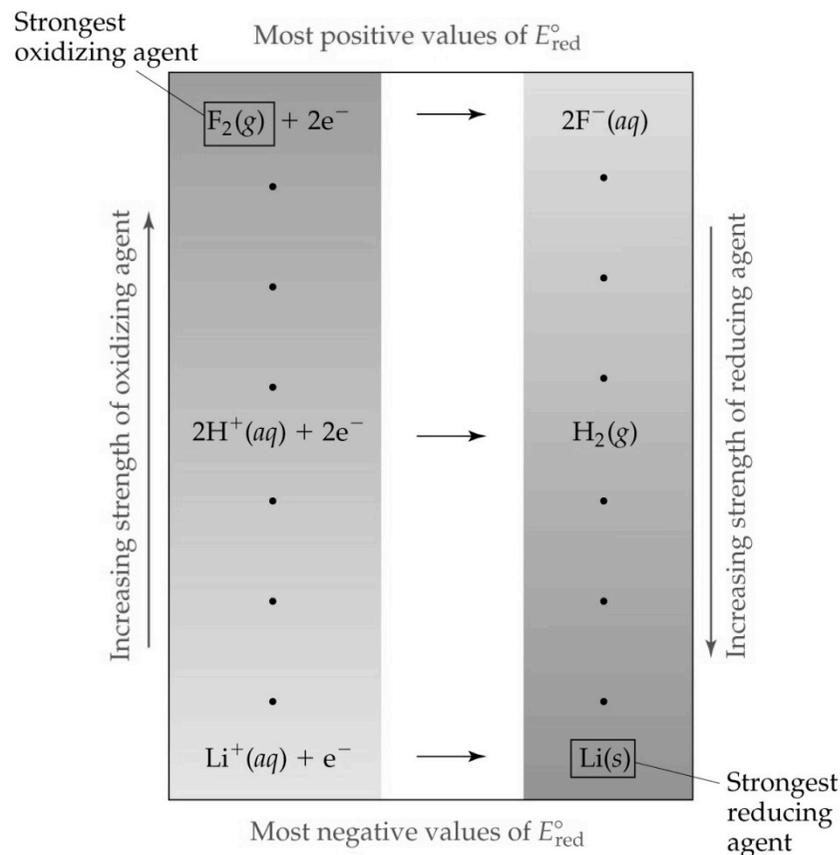
- Al electrodo de hidrógeno se le asigna un potencial estándar de cero.
- Si el electrodo de H funciona como cátodo la fem de la pila es negativa.
- Si el electrodo de H funciona como ánodo la fem de la pila es positiva.



# 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.

$$G = E + PV - TS$$

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

$$dG = dE + PdV - TdS$$

$$dE = q + w$$

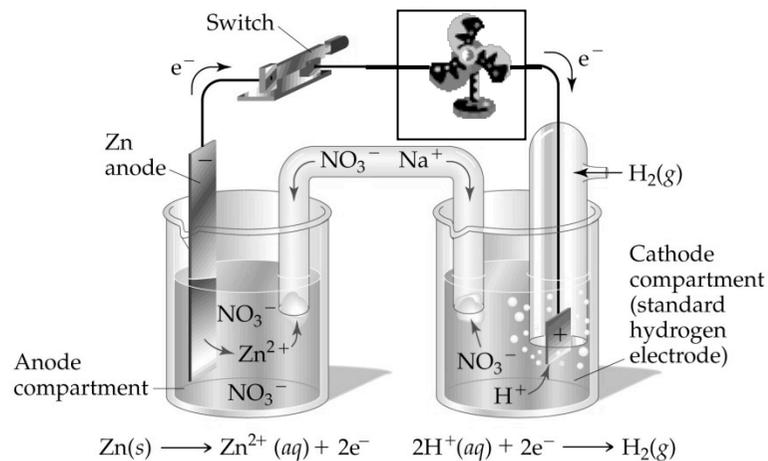
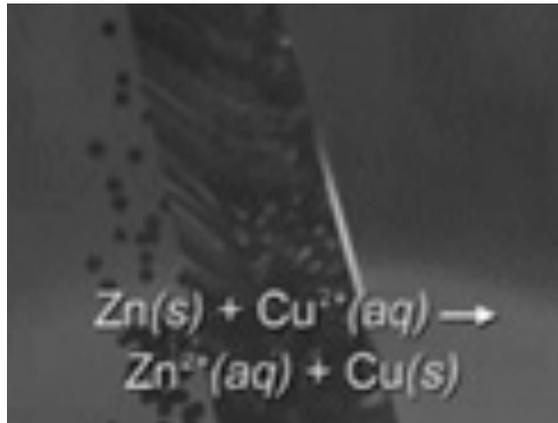
$$dE = q + w_{PV} + w^*$$

$$dE = TdS + w_{PV} + w^*$$

$$dE = TdS - PdV + w^*$$

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

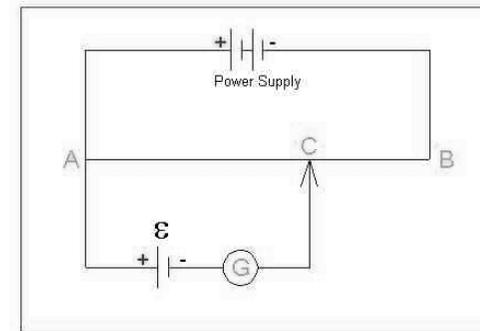
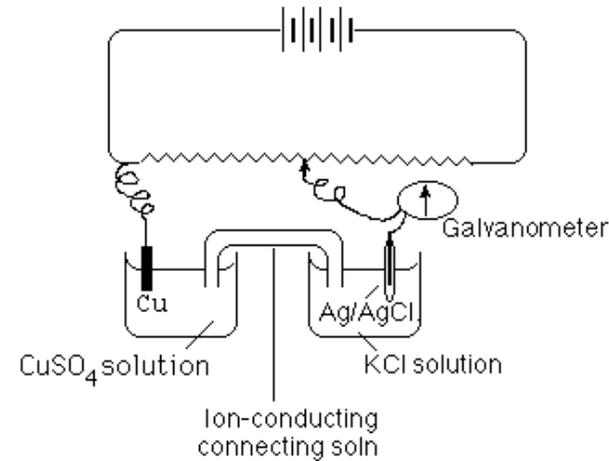
# Cómo aprovechar la disminución de energía libre



- (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 Nernst

- 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 electrochemical potential equation:

- The term  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$  is labeled as "potencial electroquímico".
- The term  $\mu_i$  is labeled as "potencial eléctrico de la fase".
- The term  $z_i F \phi$  is labeled as "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

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

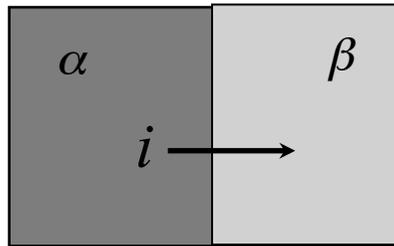
Si todas las fases tienen igual potencial eléctrico, esta condición equivale a la ya vista de equilibrio físico

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

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



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

$\Delta G_{trans}$

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

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

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

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