

## Equilibrio

### SEMINARIO 1

#### **Conceptos Importantes**

- Potencial químico.
- Actividad y factor de actividad.
- Grados de libertad de un sistema y regla de las fases.
- Propiedades coligativas.

#### **1) Fórmulas básicas**

- $dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0$ , en el equilibrio a T y P constantes.
- $dG = \sum_i (\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a$ , transferencia de materia entre fases T y P constantes.
- $\xi = (n_i - n_i^0) / \nu_i$ , definición de avance de una reacción.
- $dG = \Delta G d\xi$ , con  $\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$ , sistema reactivo a T y P constante.
- $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$ , forma funcional general del potencial químico.

#### **2) Preguntas Conceptuales**

1) Para cada uno de los siguientes pares de sustancias establezca cuál tiene el menor potencial químico.

a)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm Vs  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm.

b)  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm Vs  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm;

c)  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  a  $-5^\circ\text{C}$  y 1 atm Vs  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a  $-5^\circ\text{C}$  y 1 atm;

d) Glucosa sólida a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm Vs glucosa disuelta en una solución acuosa insaturada a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm.

- 2) Se dice que el potencial químico de una sustancia es una medida de su tendencia al escape. ¿Le parece razonable esta denominación? Justifique.
- 3) Para cada uno de los siguientes sistemas indique el número de grados de libertad e identifique las variables que corresponden a los mismos.
- Una solución acuosa de sacarosa y ribosa.
  - Una solución acuosa de sacarosa y ribosa en equilibrio con sacarosa sólida.
  - Una mezcla de agua y benceno líquido en equilibrio con sus vapores.
- 4) Grafique cómo varía el potencial químico de un gas en función de su presión y su fugacidad.
- 5) Haga un gráfico de la energía libre de una sustancia en función de la temperatura, para un rango de  $T$  que abarque los cambios de fase sólido  $\rightarrow$  líquido y líquido  $\rightarrow$  gas. Indique los cambios de fase y establezca el sentido físico de la/las pendientes de la gráfica.
- 6) Discuta el motivo por qué se producen desviaciones negativas y positivas de la ley de Raoult.
- 7) Indique si cada una de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Modifique cada afirmación falsa para hacerla correcta.
- La razón por la que los alimentos se cocinan más rápida en ollas de presión, es que el equilibrio se desplaza del lado de los productos a mayor presión.
  - Si se preparan soluciones de un mismo soluto a iguales molalidades pero en diferentes solventes, el descenso en el punto de congelación será el mismo, suponiendo que se comporten idealmente.
- Si se preparan soluciones de un mismo soluto a iguales fracciones molares en distintos solventes, el descenso en la presión de vapor será el mismo, suponiendo comportamiento ideal.

### 3) **Problemas**

#### Problema 1

Un investigador bioquímico está investigando un antibiótico que debe ser estable en agua hirviendo. Decide ensayar su compuesto a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , calentando una solución muy diluida en un tubo sellado del cual se ha sacado todo el aire. ¿Qué presión interior debe resistir

el tubo? El punto de ebullición normal del agua es 100 °C y su entalpía de vaporización es 9,70 kcal/mol.

### Problema 2

a) Usando las constantes de la ley de Henry de tablas, calcule la solubilidad (en moles/l) de cada uno de los siguientes gases en agua a 25 °C si  $P_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$ ,  $P_{N_2} = 0.75 \text{ atm}$ ,  $P_{CO_2} = 0.05 \text{ atm}$ .

b) Cual será la presión de vapor a 25 °C del agua en esta solución si se cumple la ley de Raoult?. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23.756 torr.

Datos:  $k_H(O_2) = 43.10^3 \text{ atm}$ ,  $k_H(N_2) = 86.10^3 \text{ atm}$  y  $k_H(CO_2) = 1,6.10^3$

### Problema 3

a) Calcule el punto de ebullición de una solución 2m de urea en agua, asumiendo que la misma se comporta como una solución idealmente diluida.

b) La urea realmente forma complejos en solución en los cuales dos o más moléculas forman enlaces de hidrógeno, dando dímeros y polímeros. ¿El aumento del punto de ebullición será mayor o menor que para el caso de comportamiento ideal?

Datos:  $K_f(H_2O) = 1,86^\circ C/m$ ,  $K_e(H_2O) = 0,51^\circ C/m$ . La fórmula de la urea es  $CON_2H_4$ .

### Problema 4

La sal común se esparce sobre los caminos para impedir la formación de hielo. El costo de la sal es de \$1,92/100kg. Una fuente rica en  $ZnCl_2$  fue descubierta y explotada a un costo de \$1,49/100 kg. ¿Qué sal es más efectiva desde el punto de vista del costo?

### Problema 5

Una solución acuosa que contiene 50 g de soluto por litro, tiene una presión osmótica de 9 atm a 37 °C. Suponga comportamiento ideal.

a) ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

b) ¿Cuál es el punto de congelación de la solución?

c) Si esta solución se pone en contacto, a través de una membrana semipermeable, con otra solución de presión osmótica de 10 atm. ¿Hacia donde fluye el solvente?

d) ¿En cuál de las dos soluciones la presión de vapor del solvente es mayor?

### Problema 6

Suponga que 6.0g de una mezcla de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) y antraceno ( $C_{14}H_{10}$ ) son disueltas en 300g de benceno. Cuando la solución es enfriada, comienza a congelar a una temperatura  $0,70^\circ C$  por debajo del punto de enfriamiento del benceno puro. Encuentre la composición de la mezcla. Dato  $K_f$  para el benceno es  $5.1^\circ C \text{ kg/mol}$ .

### Problema 7

La presión de vapor del pireno sólido puro a  $25^\circ C$ , es  $P_1$  atm. La solubilidad a  $25^\circ C$  del pireno en el agua es  $10^{-4} \text{ mol/l}$ ; la solubilidad del pireno en etanol a  $25^\circ C$  es mayor que  $10^{-4} \text{ mol/l}$ . Ni el agua ni el etanol disuelven significativamente el pireno.

a) Cuál es la presión de vapor del pireno por encima de una solución saturada de pireno en agua a  $25^\circ C$ ?

b) Si se agrega etanol a una solución saturada acuosa, se disuelve más pireno. Cuando se alcanza el nuevo equilibrio con pireno sólido, será la presión de vapor del pireno por encima de la nueva solución mayor menor o igual a la parte a)?

c) A  $25^\circ C$  la solubilidad del pireno en una solución acuosa  $0.1 \text{ M}$  de citosina es  $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Este incremento en la solubilidad es debido a la formación de un complejo entre pireno y citosina. Calcule los valores de las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones a  $25^\circ C$ , siendo  $P$  = pireno y  $C$  = citosina. Suponga que es válido aproximar actividades con concentraciones.

1)  $P(\text{solución}) + C(\text{solución}) \rightarrow PC(\text{solución})$ .

2)  $P(\text{sólido}) + C(\text{solución}) \rightarrow PC(\text{solución})$ .

### Problema 8

En una solución  $0,3 \text{ m}$  de sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), la molaridad es  $0,282 \text{ M}$  a  $20^\circ C$  y  $1 \text{ atm}$ .

a) Estime la presión osmótica de esta solución usando la ecuación de Van't Hoff. B) La

presión osmótica observada experimentalmente para esta solución es 7,61 atm. Use este dato para encontrar la actividad del agua.

## SEMINARIO 2

### **Conceptos Importantes**

- Energía libre de reacción.
- Cociente de actividades  $Q$ .
- Constante de equilibrio  $K$ .
- Dependencia de  $K$  con  $T$ .

### **1) Fórmulas básicas**

- $\Delta G = \Delta G^0(T) + RT \ln Q_p$ , reacciones en fase gaseosa.
- $\Delta G = \Delta G^0(T, P) + RT \ln Q$ , reacciones en solución.

### **2) Preguntas Conceptuales**

1. Represente gráficamente a  $K$  como función de la variación de energía libre estándar.

Indique el valor de  $\Delta G^0$  en los siguientes casos:

- a) Una reacción que no ocurre ( $K = 0$ ).
- b) Una reacción completa ( $K = \infty$ ).
- c) Una reacción cuya variación de energía libre estándar es 0.

2. Grafique la variación de energía libre de una reacción en función de  $Q/K$ . Represente en este gráfico lo que ocurre cuando en el estado inicial sólo hay reactivos pero no productos. Represente la situación inversa: inicialmente sólo hay productos.

3. Suponiendo que para una reacción dada el  $\Delta H_r^0$  es constante, grafique cualitativamente el logaritmo natural de la constante de equilibrio como función de  $1/T$  para el caso de una reacción exotérmica y de una endotérmica. En base a esto, indique cómo afecta la temperatura al equilibrio de ambos tipos de reacciones.

4. Considere que para la reacción  $A+B \rightleftharpoons C$  la constante de equilibrio es de 0.024. Obtenga el valor de la constante de equilibrio para la reacción  $C \rightleftharpoons A+B$  y  $2A+2B \rightleftharpoons 2C$ .

5. Considere la reacción  $A+B \rightleftharpoons P$  que ocurre en agua y reencuentra en equilibrio. ¿Se perturba el equilibrio cuando se agrega más solvente?. En caso de considerar positiva la respuesta, indique hacia donde.

### 3) Problemas

#### Problema 1

Considere la reacción  $A \rightarrow 2B$  en solución acuosa a 25 °C y 1 atm. La constante de equilibrio es 10 y el cambio de entalpía estándar es 50 Kcal/mol.

- Calcule el cambio de energía libre estándar a 25 °C.
- Calcule el cambio de entropía estándar a 25 °C.
- ¿Aumenta o disminuye la constante de equilibrio al aumentar la temperatura?
- ¿A T y P constante este sistema absorbe o entrega calor?
- Si se duplica la concentración de B: ¿Aumenta o disminuye el cambio de energía libre?. Calcule el cambio en  $\Delta G$  causado al duplicar la actividad de B.
- ¿Es espontánea la reacción cuando  $a_A = 1$  y  $a_B = 1$ ?
- Si se mantiene la actividad de B igual a 1, cuál es la actividad mínima de A que es suficiente para que la reacción siga siendo espontánea?.

#### Problema 2

Considere la hidrólisis de ATP a ADP a pH = 7  
 $ATP \rightarrow ADP + P_i$ .

- Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 25 °C y 1 atm.
- Calcule la constante de equilibrio a 37 °C y 1 atm.
- Calcule la constante de equilibrio a 0 °C y 1 atm.

Datos  $\Delta \bar{H}_r^0 = -24.3 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta \bar{G}_r^0 = -31.0 \text{ kJ/mol}$ .

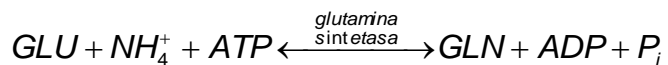
#### Problema 3

Use la energía libre de hidrólisis del ATP en condiciones estándar a 37 °C para resolver los siguientes casos.

- a) Calcular el  $\Delta G$  de la hidrólisis cuando  $[ATP] = 10^{-2}$ ,  $[ADP] = 10^{-4}$  y  $[P_i] = 2,5 \cdot 10^{-1}$ .
- b) Calcular el máximo trabajo útil bajo las condiciones de la parte (a) cuando un mol de *ATP* se hidroliza. Este trabajo podría usarse, por ejemplo, para contraer un músculo y elevar un peso.
- c) Calcule  $\Delta G$  y el máximo trabajo útil si  $[ATP] = 10^{-7}$ ,  $[ADP] = 10^{-1}$  y  $[P_i] = 2,5 \times 10^{-1}$ .

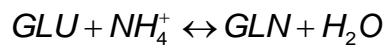
#### Problema 4

La biosíntesis de la glutamina a partir de glutamato e ión amonio es una reacción acoplada a la hidrólisis del *ATP* de acuerdo con el siguiente esquema

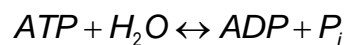


La constante de equilibrio para el sistema completo en presencia de la enzima es:  $K = 1200$  a pH 7 y 37 °C.

- a) ¿Cuál es el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , para la reacción a pH 7 y 37 °C?.
- b) En ausencia de *ATP*, *ADP* y fosfato, la constante de equilibrio para la reacción:



es  $K'_0 = 0,0035$  a pH 7 y 37 °C. Use esta observación y la información de arriba para calcular  $\Delta G^\circ_{310}$  para la reacción:



- c) Explique brevemente la función del *ATP* en la ruta biosintética.
- d) ¿Cuál es la diferencia entre el papel del *ATP* y el papel de la enzima en el proceso bioquímico?

#### Problema 5

En un cierto solvente un polipéptido cambia de conformación de espiral estable a baja temperatura a una hélice estable a alta temperatura. La constante de equilibrio se puede escribir aproximadamente como:

$$K = \frac{[\text{hélice}]}{[\text{espiral}]}$$

A 50 °C,  $K = 1$  y a 60 °C,  $K = 10$ .

- a) Calcule el  $\Delta H^\circ$  para la reacción. ¿Se absorbe o emite calor?.
- b) Calcule  $\Delta S^\circ$  para la reacción a 50 °C.

c) La estructura de hélice se supone rígida, sostenida por puentes de hidrógeno. La estructura de espiral es flexible, con los puentes de hidrógeno rotos. ¿Es consistente este modelo con los signos y magnitudes de  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$ ? Explique el motivo de los valores obtenidos.

## SEMINARIO 3

### **Conceptos Importantes**

- Potencial electroquímico.
- Transporte entre fases de distinto potencial.
- FEM de una pila.
- Coeficiente de actividad de iones: ley límite de Debye-Hückel.

### **4) Fórmulas básicas**

- $E \equiv E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$
- $\Delta G = -nFE$
- $\tilde{\mu}_{i,a} = \mu_{i,a} + z_i F \phi_a$

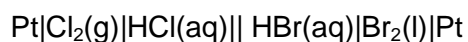
### **5) Preguntas Conceptuales**

1. Explique cómo determinar la energía libre estándar de una reacción electroquímica a partir de medidas de potencial. ¿De qué manera calcularía las variaciones de entropía y entalpía?
2. Indique mediante un ejemplo cómo pueden utilizarse medidas de potencial para determinar las propiedades termodinámicas de reacciones que no son de óxido-reducción.
3. Escriba la condición de equilibrio en función de las concentraciones, para el transporte de iones  $A^+$  entre dos soluciones que se encuentran a distinto potencial eléctrico. ¿Es el potencial químico del ión en estas soluciones el mismo?

### **6) Problemas**

#### Problema 1

Escriba las hemirreacciones y la reacción global para las siguientes celdas. Además indique si, en condiciones estándares, cada celda funciona espontáneamente en el sentido escrito.



Ag|AgNO<sub>3</sub>(aq)||AgNO<sub>3</sub>(aq) |Ag

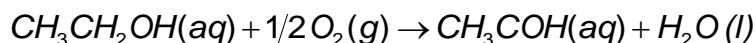
### Problema 2

Para la celda  $Pt(s)|Fe^{+2}(a=2), Fe^{+3}(a=1.2)||I^{-1}(a=0.1)|I_2(s)|Pt(s)$

- Escriba la reacción de la pila.
- Calcule  $E_{298}$ .
- ¿Cuál terminal está a mayor potencial?
- ¿Cuándo la pila se pone en funcionamiento, hacia qué terminal fluyen los electrones?

### Problema 3

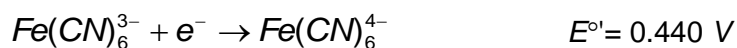
Considere la reacción



- Calcule  $E^\circ$  para esta reacción a 25°C.
- Calcule la energía libre estándar (en Kcal/mol) para la reacción a 25°C.
- Calcule la constante de equilibrio a 25°C.
- Calcule  $E$  para la reacción a 25°C cuando las actividades son:  $a(\text{etanol}) = 0.1$ ,  $P_{O_2} = 4$  atm,  $a(\text{acetaldehído}) = 1$ , y  $a(\text{agua}) = 1$ .
- Calcule  $\Delta G$  para la reacción en las condiciones del ítem (d).

### Problema 4

Los citocromos son hemo proteínas en las cuales un anillo de porfirina está coordinado, a través de su nitrógeno central, a un átomo de hierro que puede sufrir una óxido-reducción de 1 electrón. El citocromo-f es un ejemplo de esta clase de moléculas que actúa como un agente "redox" en fotosíntesis. El potencial de reducción estándar  $E^\circ$  del citocromo-f a pH 7 se puede determinar acoplándolo a un agente de  $E^\circ$  conocido, tal como ferricianuro/ferrocianuro:



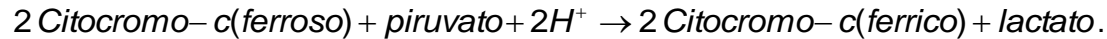
En un experimento típico, llevado a cabo espectrofotométricamente, una solución a 25°C y pH 7 que contiene una relación,  $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}] = 2.0$ , se encuentra que tiene

una relación de equilibrio  $[Cit_{red}]/[Cit_{ox}] = 0.1$ .

- Calcule  $E^{\circ}$  (reducción) para el citocromo-f.
- En base al resultado anterior indique si puede considerarse al citocromo-f un buen oxidante, tal como para causar la formación de  $O_2$  a partir de  $H_2O$  a 25 °C y pH 7?.

### Problema 5

Considere la siguiente reacción en la cual son transferidos dos electrones.

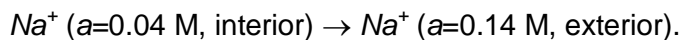


- ¿Cuál es el  $E^{\circ}$  para esta reacción a pH 7 y 25°C?
- Calcule la constante de equilibrio para la reacción a pH 7 y 25°C.
- Calcule el cambio de energía libre estándar a pH 7 y 25°C.
- Calcule el cambio de energía libre (a pH 7 y 25°C) si la concentración de *lactato* es 5 veces la concentración del *piruvato* y el *citocromo-c (ferrico)* es 10 veces el *citocromo-c (ferroso)*.

### Problema 6

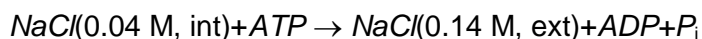
En las células vivas, la concentración de iones sodio en el interior de las células se mantiene constante y a un nivel menor que en el exterior de la célula, pues los iones sodio son transportados activamente desde la célula.

Considere el siguiente proceso a 37°C y 1 atm.:



Asumiendo que el potencial eléctrico es el mismo en el exterior que en el interior:

- Calcule  $\Delta G$  molar para este proceso. ¿Es espontáneo el proceso?
- ¿Cuál es el  $\Delta G$  correspondiente a la transferencia de tres moles de  $Na^+$  desde el interior al exterior?
- ¿Cuánto vale el  $\Delta G$  cuando el sistema está en equilibrio? ¿Cómo será la relación de concentraciones en este caso?
- La hidrólisis de *ATP* se puede utilizar para potenciar la bomba de iones sodio.



Para una relación  $[ATP]/[ADP]=10$  ¿Cuál debe ser la concentración de fosfato necesaria para mantener el sistema en equilibrio?

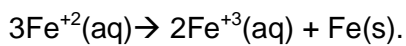
### Problema 7

Una membrana celular a 37 °C es permeable a los iones  $\text{Ca}^{++}$ . Un análisis mostró que la concentración interna fue 0.1M y la externa 0.001M.

- ¿Qué diferencia de potencial debe existir a través de la membrana para que el calcio esté en equilibrio en las condiciones antedichas?
- ¿Es el potencial en el interior menor o mayor que en el exterior?
- Si el potencial interno medido es +10 mV con respecto al exterior: ¿Cuál es el mínimo trabajo (reversible) requerido para transferir un mol de iones calcio del exterior al interior en estas condiciones?

### Problema 8

Usando sólo los electrodos de la tabla, diseñe tres pilas diferentes en las cuales ocurra la reacción



Calcule  $E^{\circ}$  y  $\Delta G^{\circ}$  para cada una de esas celdas a 25°C.