

# Apunte para Fisicoquímica II

Dr. Raúl Mera Adasme, USACH

2020



# Chapter 1

## Introducción

Este apunte contiene material tomado de textos de Fisicoquímica. Por esto, se distribuye exclusivamente como apoyo para mis clases de Fisicoquímica II, para uso interno de cada curso. Para resguardar la propiedad intelectual de los autores de esos textos, no se permite la distribución de este apunte por ningún medio.



## Chapter 2

# Equilibrio Químico

## 2.1 Equilibrio Químico

### 2.1.1 Espontaneidad en procesos químicos

Como vimos en FQI, el único criterio para la espontaneidad de una reacción química (o de cualquier proceso) en el universo, es el cambio de entropía total del universo. Sin embargo, si consideramos como nuestro “sistema” a solamente una parte del universo, necesitamos de una función que considere no solamente el cambio de entropía en el sistema, sino el cambio de entropía que nuestro sistema produce en los alrededores. Si nuestro sistema se comunica con el exterior mediante calor y trabajo (es decir, si se halla a temperatura y presión constante) esa función es la Energía Libre de Gibbs ( $G$ ). En el resto del apunte, vamos a estar enfocados en procesos que se producen en esas condiciones,  $T$  y  $p$  constantes. Por tanto, el criterio de espontaneidad es  $\Delta G$ , y la entalpía,  $\Delta H$  corresponde al calor liberado o absorbido por el proceso.

Como sabemos, la energía libre de Gibbs puede obtenerse como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

En general, el valor de  $\Delta G$  es el resultado de la “lucha” entre contribuciones entálpicas y entrópicas.

### Entalpía

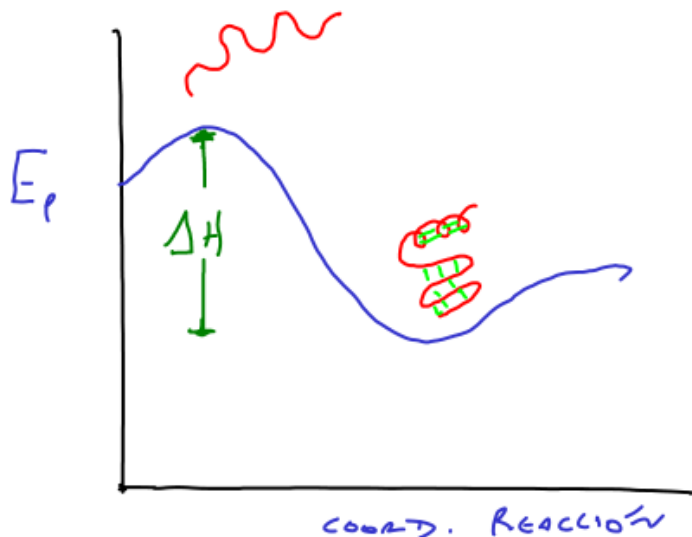
Como vimos en cursos anteriores, el cambio de entalpía es el calor transferido por el proceso. En otras palabras, tiene que ver con la estabilización energética de nuestro sistema como consecuencia del proceso.

En un sistema aislado (como el universo completo) la energía del sistema no cambia, por lo que el cambio de entalpía no juega un rol en ese caso.

En un sistema a  $T$  y  $p$  constantes, el sistema es más estable cuando pierde energía, es decir, cuando libera calor. La pérdida de energía (ganancia de estabilidad) en un sistema químico se produce principalmente por la formación de nuevos enlaces e interacciones.

Podemos ver a la energía potencial de nuestro sistema como una superficie, en el que el sistema busca la estabilidad, es decir, llegar a los puntos con menos energía potencial. Al liberar calor al medio ( $\Delta H$  negativo) el sistema se estabiliza, llegando a lugares bajos del gráfico. Los procesos que logran eso, mediante la formación de nuevas interacciones, son *entálpicamente favorables*.

En biología, muchos procesos se producen por estar favorecidos por entalpía. Por ejemplo, el plegamiento de proteínas viene, en buena parte, dado por la formación de nuevas interacciones (principalmente, puentes de hidrógeno) entre distintos sectores del esqueleto de la proteína (estructura secundaria) y entre cadenas laterales (estructura terciaria).



## Entropía

En cursos anteriores vimos la interpretación termodinámica de la entropía, que nos lleva a la ecuación, propuesta por Clausius:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{dT}$$

Esta ecuación, pese a su enorme valor, no es demasiado útil para desarrollar una intuición sobre el signo de los cambios de entropía en procesos Químicos. Para eso, es bueno revisar otra forma de entender esta función termodinámica, lo que se llama *interpretación estadística de la entropía*. Esta interpretación es totalmente equivalente a la interpretación termodinámica.

En cursos anteriores, hemos dicho que la entropía es una medida del “desorden” de un sistema. Esto no es incorrecto, pero, como definición no es muy buena. Que significa “desorden”? Cómo podríamos medir este desorden?

- Ejemplo 1 Pensemos en un cruce de caminos, del que salen 10 carreteras. Tenemos una fila de gente, que va a elegir caminar por una de esas carreteras, al azar.

Si de esas 10 carreteras, 8 terminan en Santiago y 2 terminan en Valparaíso, dónde va a llegar la mayor parte de la gente?

En promedio, va a llegar más gente a Santiago. No por que *quieran* venir a Santiago, ni porque cada carretera que va a Santiago tenga ninguna ventaja en particular por sobre cada carretera que va a Valparaíso. Simplemente, hay *más* carreteras que van hacia Santiago, por lo que cada persona tiene una *probabilidad más alta* de tomar una carretera hacia Santiago que hacia Valparaíso.

La lección de este ejemplo, es que, si todo lo demás es igual, el estado final de un sistema va a ser aquel hacia el que podamos “llegar” de mas formas diferentes.

- Ejemplo 2 Pensemos ahora en un dormitorio. El dormitorio tiene una cama, con sus sábanas y cubrecama, y una repisa con  $N$  libros. Digamos que tanto la cama como la repisa están fijas en su posición inicial, pero podemos mover las sábanas, almohada, libros, etc.

Cuántas formas existen de tener el dormitorio *ordenado*?

Bueno, para la cama, hay básicamente dos opciones: O bien la cama está “hecha”, o bien las sábanas están dobladas a los pies de esta. Para los libros tenemos más opciones. Tienen que estar en la repisa, y puestos uno al lado del otro, pero podemos intercambiar dos libros de lugar, sin que eso altere el orden de la pieza (es decir, tenemos  $N!$  formas de ordenar los libros)

Veamos ahora lo mismo, pero para obtener el dormitorio *desordenado*

Para la cama, ahora tenemos muchas formas: las sábanas pueden estar en el suelo, sobre la repisa, o en la cama misma, con tal de que no estén dobladas ni la cama hecha. Eso nos da un número grande de opciones. Para los libros, es la misma situación. Pueden estar en el suelo, repartidos o apilados, sobre la cama, apilados en la repisa, o cualquier combinación de las anteriores.

Es fácil ver que existen muchas más formas de *desordenar* el dormitorio que de *ordenarlo*. Es decir, si comenzamos a hacer cambios al azar en el dormitorio (como, por ejemplo, tomar un libro al azar y ponerlo en otro lugar al azar), es seguro que vamos a terminar desordenando. Es igual que en el ejemplo anterior: Hay muchos más “camino” que nos llevan a desordenar el dormitorio, que a ordenarlo.

A las diferentes configuraciones del dormitorio las vamos a llamar *microestados* mientras que a los estados ordenado y desordenados vamos a llamarlos “macroestados”. Cuando hacemos cambios en un sistema, vamos a tener a acercarnos al estado que este *representado* por más microestados. Y esto es a lo que se refiere la entropía. La entropía no es otra cosa que el número de microestados que lleva, o que representa a un macroestado. Para ser más exactos, la entropía de estado macroscópico o macroestado es:

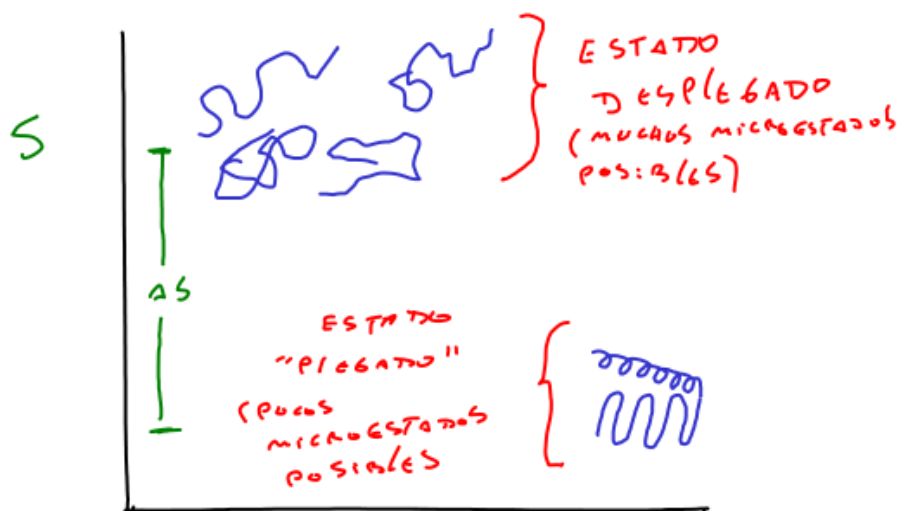
$$S = k_B \ln W$$

Donde  $W$  es el número de estados microscópicos o microestados que “representa” o “compone” al macroestado y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Esta se conoce como la fórmula de Boltzmann para la entropía.

Consideremos ahora un sistema Químico o Bioquímico. Por ejemplo, una proteína consistente, como toda proteína, en una sola cadena larga, con pequeñas ramificaciones. Tenemos dos estados: En uno de ellos la macromolécula está “libre”, principalmente extendida, versus otro estado en el que está “plegada” sobre sí misma, en la configuración activa. Cuántas



posibles configuraciones tiene la cadena “libre”? Sin duda, muchas mas que la cadena plegada, puesto que el plegamiento es altamente específico. Es decir, si *algo* hace cambios en el sistema, la proteína va a tender a llegar a la configuración “libre”.

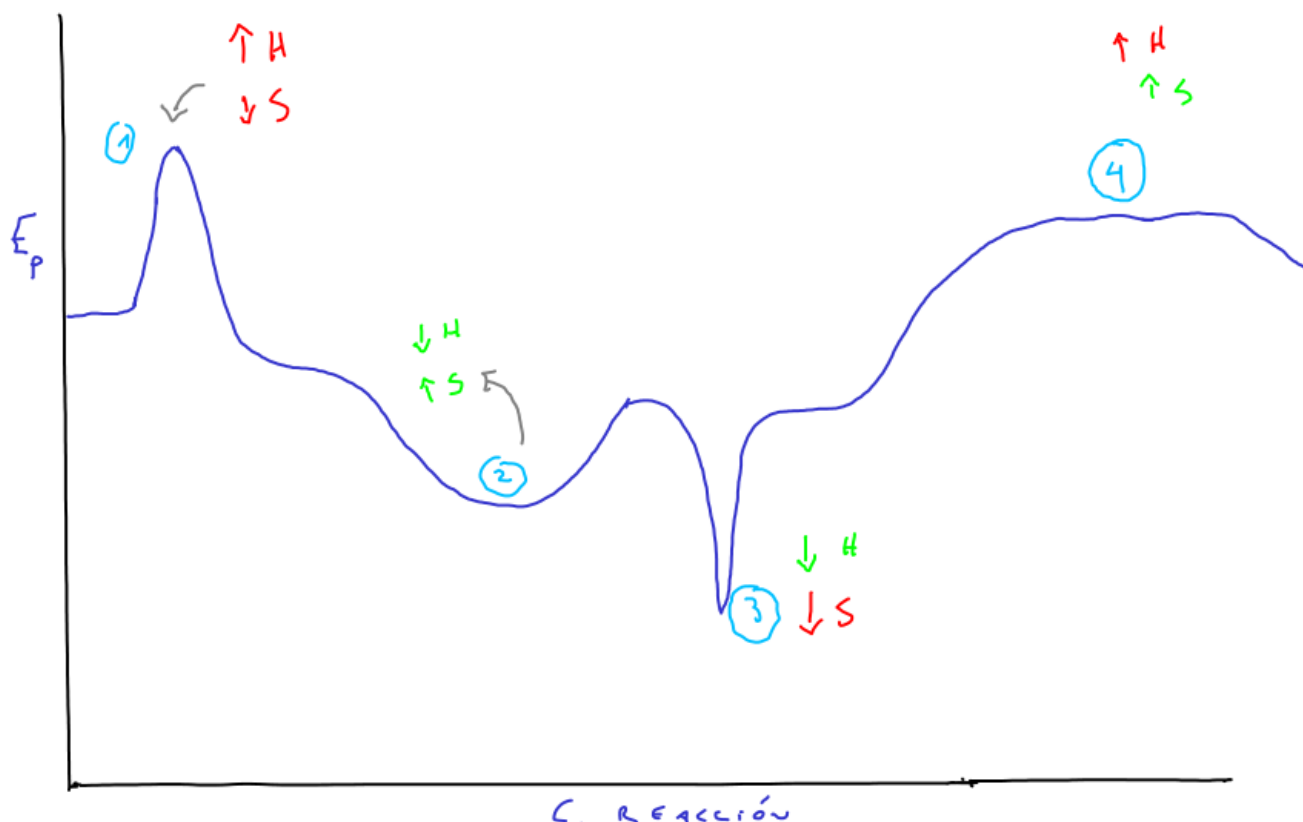


Qué es ese *algo* que hace cambios en el sistema, para llegar a la configuración favorable? Ese algo es la temperatura, la energía cinética media del sistema que lo hace moverse entre estados. Por esa razón en la fórmula

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La entropía cobra mayor importancia a medida que la temperatura sube.

Así vemos que la espontaneidad de una reacción ( $\Delta G$ ) viene determinada por un balance entre el estado con interacciones mas favorables (entalpía) y el estado representado por mas microestados (o, que es lo mismo, el estado con mas “libertad” o más “desordenado”) (entropía).



### 2.1.2 Grado de avance de reacción

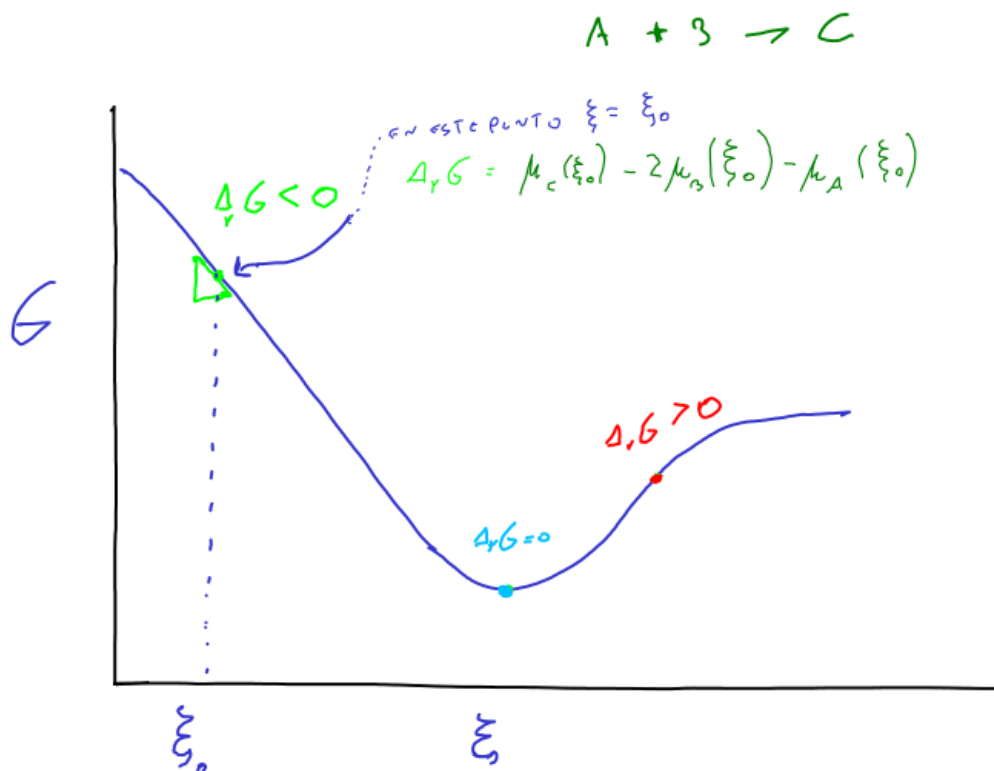
Digamos que tenemos una reacción del tipo



Podemos decir que la reacción “avanza” un grado  $\xi$  cuando desaparecen  $\xi$  moles de  $A$ , o  $2\xi$  moles de  $B$ , o cuando se forman  $\xi$  moles de  $C$ .

A  $\xi$  lo vamos a llamar el *grado de avance de la reacción*, y nos entrega una forma estándar de expresar ese grado de avance, especialmente en casos en que las distintas especies en la ecuación correspondiente a la reacción química tienen diferentes coeficientes estequiométricos.

En la figura de abajo graficamos  $G$  contra  $\xi$ . Para un valor cualquiera de  $\xi$ , es decir, un punto en nuestra coordenada de reacción, cómo podemos saber si, en ese punto, la reacción va a avanzar hacia los productos, o retroceder a los reactantes? Deberíamos tomar el  $\Delta G$  para dar un “paso” hacia los productos y el  $\Delta G$  para dar un “paso” hacia los reactantes. La reacción va a moverse hacia la dirección que de un  $\Delta G$  negativo. Igual como en la velocidad, si queremos saber el cambio “instantáneo” de  $G$ , tenemos que calcular  $\Delta G$  con un paso muy pequeño. Eso equivale a tomar la derivada de  $G$  con respecto de  $\xi$ .



Definimos entonces la nueva cantidad  $\Delta_r G$  la *Energía libre de Gibbs de reacción*,  $\Delta_r G$  como:

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi}$$

Que es la pendiente de  $G$  en un punto dado del gráfico  $G$  vs coordenada de reacción.

Fíjense que para nuestra reacción del ejemplo anterior la variación de  $G$  con los moles de las especies involucradas es:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C$$

Pa un avance de reacción  $d\xi$ ,

$$dG = -\mu_A d\xi - 2\mu_B d\xi + \mu_C d\xi$$

Derivando con respecto a  $d\xi$  y reordenando:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \mu_C - \mu_A - 2\mu_B$$

Entonces,  $\Delta_r G$  es la diferencia entre los potenciales químicos de productos y reactantes (ponderando por los coeficientes estequiométricos respectivos) *a la concentración "actual" de cada reactivo*, es decir, a la concentración en el punto de la coordenada de reacción en el que se está midiendo  $\Delta_r G$

Podemos ver de inmediato que  $\Delta_r G$  satisface las condiciones necesarias para describir la espontaneidad de una reacción química. Es 0 en el punto de equilibrio (es decir, en el

punto en el que  $G$  no aumenta ni disminuye al avanzar la reacción en un pequeño paso  $d\xi$ ), es negativo cuando la reacción tiende a avanzar hacia los productos, y positivo cuando esta tiende a ir hacia los reactantes.

### 2.1.3 Equilibrio en fase gas

Recordemos que para un gas ideal:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\theta}$$

Por tanto, si consideramos nuestra reacción anterior, y usamos esta ecuación para cada potencial químico, obtenemos:

$$\Delta_r G = \mu_C - \mu_A - 2\mu_B$$

$$\Delta_r G = \mu_C^\circ - \mu_A^\circ - 2\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_C}{p_A p_B^2}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C}{p_A p_B^2}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

En el equilibrio  $\Delta_r G$  es 0, como vimos en la figura anterior (la pendiente de  $G$  vs  $\xi$  es 0 en el equilibrio), y  $Q$  pasa a ser  $K$ , la constante de equilibrio:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

El caso general (no gases ideales) requiere de alguna forma para considerar desviaciones de la idealidad. Esto lo hacemos definiendo la *actividad* de una sustancia, una función de estado que, para gases ideales, equivale a la presión parcial, y que incluye todas las desviaciones de la idealidad. Entonces, simplemente reemplazamos las presiones parciales con actividades. La ecuación anterior no cambia, pero si cambia la definición de constante de equilibrio. Si para gases ideales la definición es:

$$K \equiv \prod_i p_i^{\nu_i}$$

La definición general de la constante de equilibrio termodinámica pasa a ser:

$$K \equiv \prod_i a_i^{\nu_i}$$

donde  $a_i$  es la actividad de la especie  $i$ .

El concepto de actividad es super importante y amplio. Basicamente es una alfombra bajo la cual “barremos” todo lo que signifique desviaciones de la idealidad. Por esa razon, podemos usar una definición similar a la anterior para reacciones en solución, tratando, esta vez, a la concentración molar, molalidad o fracción molar como aproximación a la actividad. Podemos ir más lejos y definir *coeficientes de actividad*, que capturan la diferencia entre actividades y sus diferentes aproximaciones. Por ejemplo, para concentraciones molares, tendríamos:

$$a_i = \frac{\gamma_i c_i}{c^\theta}$$

Donde  $c^\theta$  es la concentración molar estándar (1 M), que asegura que la constante de equilibrio se mantenga adimensional.

### 2.1.4 Perturbaciones en el equilibrio

Cuanto un sistema en equilibrio es “perturbado”, el equilibrio mismo va a modificarse. El sistema va a *responder* a la perturbación. El principio propuesto por Henri Le Chatelier dice:

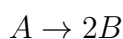
Al ser perturbado un sistema en equilibrio, este tiende a responder de forma tal que minimice el efecto de la perturbación.

#### Perturbaciones en la presión

Las perturbaciones en la presión son solamente importantes para reacciones en fase gaseosa, porque los líquidos son muy poco compresibles.

En el caso de equilibrio en fase gaseosa, según el principio de Le Chatelier, el sistema tendra a minimizar el impacto del aumento de la presión externa desplazando el equilibrio de forma tal que se disminuya la presión.

Para una reacción entre gases ideales



La constante de equilibrio es:

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\theta}$$

De inmediato vemos que la constante *no* depende de la presión total.

Digamos que inicialmente tenemos  $n$  moles de  $A$ , y 0 moles de  $B$ . Al alcanzar el equilibrio tendremos  $(1 - \alpha)n$  moles de  $A$  y  $2\alpha n$  moles de  $B$ , donde  $\alpha$  es el *grado de disociación*

Entonces, las fracciones molares:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n}$$

pasan a ser:

$$\chi_A = \frac{(1 - \alpha)n}{(1 - \alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

y

$$\chi_B = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

Utilizando  $p_i = \chi_i p$  para reemplazar en la expresión de  $K$  obtenemos:

$$K = \frac{\chi_B^2 p^2}{\chi_A p p^\theta}$$

$$K = \frac{4\alpha^2 (p/p^\theta)}{1 - \alpha^2}$$

Nóten que, al cambiar la presión, el valor de  $K$  no cambia, pues, como vimos, este no depende de la presión. Es  $\alpha$  el que cambia para mantener  $K$ , bueno, constante.

$$\alpha = \left( \frac{1}{1 + 4p/Kp^\theta} \right)^{1/2}$$

### Perturbaciones en la temperatura

Para examinar el rol de la temperatura en el equilibrio, partamos con la expresión conocida:

$$\Delta_r G = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G}{RT}$$

Si recordamos que:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H}{RT} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

Podemos estudiar la dependencia de  $K$  con la temperatura derivando respecto de  $T$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

Y obtenemos la **Ecuación de Van't Hoff**. Nótese que al hacer la derivada, asumimos que  $\Delta_r H$  es constante al variar la temperatura. Esto no es estrictamente cierto, pero es una buena aproximación en rangos de temperatura “razonables”.

Si integramos esta ecuación entre dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H}{RT} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Con esto podemos obtener La variación de  $K$  entre dos valores de  $T$ , o, al revés. Pordemos también, si disponemos de suficientes valores, hacer una regresión lineal entre  $\ln K$  y  $1/T$  para obtener  $\Delta_r H$  como la pendiente (la pendiente, por supuesto, será  $-\Delta_r H/R$ , pero el valor de  $\Delta_r H$  puede fácilmente obtenerse de ahí.





## Chapter 3

## Cinética

### 3.1 Velocidad de Reacción

Como podemos definir la velocidad de una reacción?  
por ejemplo, para una reacción



Podemos seguir la velocidad a la que  $A$  o  $B$  desaparecen, o la velocidad a la que  $C$  aparece. Entonces, podríamos definir la velocidad instantánea de reacción como el cambio de concentración molar de una de las especies en el tiempo:

$$-\frac{d[A]}{dt}$$

O

$$\frac{d[C]}{dt}$$

O utilizando  $B$ . Para tener una forma estándar de definir la velocidad de reacción, usemos el concepto que habíamos definido en la unidad anterior, el avance de reacción  $\xi$ . Entonces, definimos el avance de reacción como:

$$v \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

donde:

$$\nu_i d\xi = dn_i$$

Es decir en nuestro ejemplo:

$$d\xi = -\frac{1}{2} dn_B$$

Noten que es necesario dividir por el volumen en la definición de velocidad de reacción, para obtener concentración molar/tiempo, dado que  $\xi$  tiene unidades de mol.

Una excepción a la definición anterior de velocidad de reacción es el de reacciones que ocurren en una superficie, en un medio heterogeneo. En ese caso, el área de la superficie se utiliza en lugar del volumen:

$$v_{sup} \equiv \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}$$

### 3.2 Leyes de velocidad

En muchos casos, la velocidad de reacción es proporcional a alguna potencia de la concentración de los reactivos. En el caso de nuestro ejemplo anterior, la velocidad podría ser algo como:

$$v = k[A]^2[B]$$

La constante  $k$  se conoce como constante de velocidad, y depende de la temperatura. Ecuaciones de este tipo, que se determinan experimentalmente, se conocen como “leyes de velocidad”. Noten que la potencia a la que van elevadas las concentraciones de los reactivos *no* tienen relación con los coeficientes estequiométricos de cada reactivo en la ecuación química para la reacción. Estos valores, así como el de la constante, dependen del mecanismo de la reacción y se determinan experimentalmente.

Para ser más precisos en la definición, una ley de velocidad es una ecuación que expresa la velocidad de la reacción como función de la concentración de las especies involucradas en la reacción completa.

$$v = f([A], [B], [C], \dots)$$

O, en el caso de reacciones en fase gas, de sus presiones parciales

$$v = f(p_A, p_B, p_C, \dots)$$

Como dice más arriba, estas leyes se determinan experimentalmente, y no pueden, en general, deducirse de la ecuación química. Dependen del mecanismo de la reacción, que puede ocurrir en varios pasos, e involucrar especies intermediarias que no están presentes en la ecuación química! En ciertos casos (como en reacciones con intermediarios) la ley de velocidad puede involucrar más de una constante.

Qué unidades tiene la constante de velocidad? Simplemente, las unidades necesarias para que la velocidad tenga las unidades correctas de concentración o presión parcial por unidad de tiempo.

En el caso de nuestro ejemplo:

$$v = k[A]^2[B]$$

Puesto que las unidades de las concentraciones son  $(\text{mol dm}^{-3})^3$ ,  $k$  debe tener unidades de  $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Esto nos da las unidades correctas de  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$  para  $v$ .

### 3.3 Órdenes de reacción

En muchos casos, la ley de velocidad tiene la forma relativamente simple vista en el ejemplo anterior:

$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

En este caso, el exponente al que va elevado cada especie en la ley de reacción es lo que se llama el **orden de reacción** respecto de esa especie. El orden global de reacción es la suma de todos los órdenes de reacción en la ley de velocidad. En nuestro ejemplo anterior:

$$v = k[A]^2[B]$$

El orden de reacción respecto de  $A$  es 2, respecto de  $B$  es 1, y el orden global es de 3. El orden de reacción respecto de una especie puede no ser un número entero. La siguiente expresión:

$$v = k[A]^{1/2}[B]$$

Perfectamente podría corresponder a la ley de velocidad de una reacción, con orden de reacción 1/2 respecto de  $A$ , 1 respecto de  $B$ , y un orden global de 3/2. El orden respecto de una o mas especies también puede ser de 0. Por ejemplo, la ley de velocidad:

$$v = k$$

Corresponde a una reacción que procede a velocidad constante, hasta alcanzar el equilibrio.

Las leyes de reacción no siempre tienen la forma  $v = k[A]^a[B]^b$ . En esos casos, la reacción puede no tener definido un orden global, e incluso no tener un orden definido respecto de una o más especies involucradas.

### 3.3.1 Determinando órdenes de reacción

#### Método del aislamiento

Si tenemos una reacción en la que participan varias especies, podemos “aislar” una de ellas, asegurándonos de que la concentración de las otras permanece constante. Una forma de hacer esto es utilizar un exceso de las otras especies. Supongamos que estudiamos una reacción cuya ley de velocidad (que no conocemos) es:

$$v = k[A]^2[B]$$

Podemos estudiar la reacción en presencia de un exceso de  $B$ . Así, durante la reacción, la concentración de  $B$  va a ser aproximadamente constante, y vamos a obtener una ley de velocidad:

$$v = k_{ef}[A]^2$$

Donde  $k_{ef}$  es la constante *efectiva* en esas condiciones. Sabiendo la ley “real” de velocidad, sabemos que:

$$k_{ef} = k[B]$$

Luego de que tenemos el orden de la reacción respecto de  $A$ . Decimos que la reacción es de it pseudoprimer orden con  $B$  en exceso. Ahora podemos cambiar y poner  $A$  en exceso, de forma que su concentración sea constante. Con ese experimento, encontraríamos:

$$v = k_{ef}[B]$$

Con  $k_{ef} = k[A]^2$

### Método de las concentraciones iniciales

En este método, que puede combinarse con el anterior, estudiamos solamente la velocidad *inicial* de la reacción, a distintas concentraciones iniciales de la especie en estudio. Por ejemplo, en nuestra reacción anterior, podemos estudiar la velocidad inicial de la reacción a una concentración inicial  $X$  del reactivo  $A$  y luego a una concentración inicial de  $2X$  de este reactivo. Si la velocidad aumenta 4 veces entre ambos experimentos, eso indica que el orden de velocidad en  $A$  es de 2. En forma mas general, podemos tomar los logaritmos de la ley de la ley de velocidad (con  $B$  constante), para obtener:

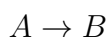
$$\log v_0 = \log k_{eff} + a \log [A]_0$$

Haciendo una regresión lineal de  $\log v_0$  versus  $\log [A]_0$  obtenemos el orden en  $A$  como la pendiente. La ventaja de hacer esto por sobre seguir la reacción a distintos tiempos es que se asegura que el resto de las condiciones no varía, incluyendo las concentraciones de producto y de otros reactivos. Sin embargo, la reacción podría depender de las concentraciones de productos y/o intermediarios, que no se observarían con este método. Los órdenes obtenidos con este método deben compararse con mediciones a diferentes tiempos.

## 3.4 Leyes de velocidad integradas

Hasta ahora hemos estudiado la velocidad de reacción. Qué ocurre si queremos conocer la concentración de un reactivo o producto a un tiempo  $t$ ? Para eso, necesitamos integrar la ley de velocidad entre el tiempo inicial  $t_0$  y el tiempo  $t$ .

Estudiemos una reaccion sencilla de la forma:



### 3.4.1 Reacciones de orden cero

Si la reacción es de orden cero, la ley de velocidad pasa a ser:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

Integrando en ambos lados, esto se transforma en

$$\int_0^t [A] = - \int_0^t k$$
$$[A] - [A]_0 = -kt$$

Esta última expresión es la ley de velocidad de orden cero **integrada**, y aplica durante toda la reacción, hasta que  $A$  se agota.

### 3.4.2 Reacciones de primer orden

En el caso de una reacción de primer orden, la tasa de desaparición de  $A$  vendría dada por

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Esta es una ecuación diferencial de variable despejable. Despejando las variables, integrando, y utilizando propiedades de logaritmos, obtenemos:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Una medida interesante es la llamada “vida media”, el tiempo en el que la concentración inicial del reactivo en estudio disminuye a la mitad. Para esto, necesitamos integrar nuestra ley de velocidad entre  $t_0$  y  $t_{1/2}$ :

$$\ln \frac{[A]_0}{2[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$$

Con  $\ln 2 = 0.693$ .

Noten que la vida media es independiente de la concentración inicial de  $A$ .

### 3.4.3 Reacciones de orden 2

En este caso, integrando tenemos:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 kt + 1}$$

Para la vida media, simplemente reemplazamos  $[A]$  con  $1/2[A]_0$  y  $t$  con  $t_{1/2}$ .

$$\frac{1}{[A]_0 k} = t_{1/2}$$

No es tan difícil usar la fórmula de la integral de un término a la  $n$ -ésima potencia para mostrar que, para una reacción de orden  $n > 1$ , la vida media es:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

## 3.5 La constante de velocidad

Como hemos visto, la velocidad de una reacción va determinada por la constante de velocidad  $k$  (una vez que conocemos el orden de reacción). Igual como para el orden de reacción, el valor de  $k$  depende del mecanismo de esta. Una observación experimental importante es que  $k$  depende de la temperatura. Esta dependencia suele expresarse por medio de la **ecuación de Arrhenius**.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

o, que es lo mismo:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Los parámetros  $A$  (el **factor de frecuencia** o **factor preexponencial**) y  $E_a$  (la **energía de activación**) pueden obtenerse mediante regresión lineal de datos experimentales de  $\ln k$  vs  $1/T$ . Sin embargo, también pueden relacionarse con otra ecuación similar, que nos entrega bases conceptuales para comprender la cinética de reacciones.

### 3.5.1 Teoría de estado de transición

En esta teoría, se postula la existencia de una barrera de energía libre entre reactantes y productos. El punto más alto de esta barrera es el **estado de transición**. La estructura que corresponde a este punto se llama **complejo activado**.

Puesto que este estado de transición es el punto más alto de la barrera, una vez que el reactante llega hasta ese punto, rápidamente procederá a producto. Por tanto, la velocidad de la reacción pasa a depender del alto de la barrera, y de las características del estado de transición/complejo activado.

En esta teoría, la dependencia del  $k$  con las características estado de transición viene dada por:

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

Donde  $\kappa$  es el coeficiente de transmisión (al que se le suele asumir un valor de 1),  $k_B$  es nuestra ya conocida constante de Boltzmann ( $R/N_A$ ) y  $h$  es la constante de Plank. No se preocupen demasiado por esos valores. Lo principal es  $\Delta G^\ddagger$ , la **energía libre de activación**. Este es el alto de la barrera vista desde lo que sea que estemos considerando como reactantes. Como toda  $\Delta G$ , podemos expresarla en contribuciones entrópicas y entálpicas:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Eso nos lleva a expresar la ecuación anterior como:

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} \left( e^{\Delta S^\ddagger/R} \right) \left( e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \right)$$

$$A = \frac{\kappa k_B T}{h} \left( e^{\Delta S^\ddagger/R} \right)$$

Para  $E_a$ , la comparación directa con la ecuación de Arrhenius no es totalmente rigurosa. Una mejor equivalencia es:

$$E_a = H^\ddagger + RT$$

Gracias a la introducción de  $\Delta G^{dag}$ , la teoría de estado de transición nos permite utilizar nuestra intuición y conocimientos de termodinámica a la cinética. “solamente” tenemos que considerar las diferencias entálpicas y entrópicas entre los reactantes y el estado de transición. Claramente, para esto necesitamos conocer el estado de transición. Como podemos hacer esto? Bueno, básicamente, es equivalente a conocer el mecanismo de reacción. Por definición, un complejo activado existe solo en forma muy transiente, y no se puede aislar. Una buena forma de estimar su naturaleza exacta es con métodos computacionales.

Cómo esperan Uds. que sean los cambios de entropía y entalpía en una reacción de Diels-Alder?

Y de una reacción intramolecular?



## Chapter 4

# Fotoquímica

## 4.1 Fotoquímica y Fotofísica

Como vimos en el apunte anterior, podemos tomar algunas aproximaciones para entender la estructura electrónica

1. Podemos enfocarnos en los electrones, asumiendo que estos se “reordenan” instantáneamente cuando los núcleos se mueven.
2. Podemos asumir que la función de onda electrónica puede “descomponerse” en varias funciones pequeñas llamadas *orbitales*, una para cada electrón.
3. Cada orbital tiene una parte “orbital” propiamente tal y una parte de *espín*. La parte de espín puede tener solamente dos valores, que podemos llamar “arriba” (1) y “abajo” (l) o (como aparece en algunos textos), “alfa” y “beta”.

### 4.1.1 Espín y acoplamiento espín-orbital

El espín es una propiedad “extraña”, en el sentido de que no tiene un equivalente clásico. Es un momento magnético propio de la partícula (en nuestro caso, del electrón) que puede estar a favor o en contra del eje en el que lo estemos midiendo (de ahí lo de “arriba” y “abajo”. Generalmente, podemos separar una función de onda en dos partes, espín y orbital. Así, podríamos representar la función de onda de un electrón de forma:

$$\Psi = \psi\sigma$$

Donde  $\psi$  corresponde a la parte orbital y  $\sigma$  a la parte de espín.

El principio de exclusión de Pauli prohíbe que dos funciones de onda sean exactamente iguales. Esto significa que dos orbitales que tengan espín diferente pueden ser iguales en la parte “orbital”. Por esta razón, decimos normalmente un orbital puede ser ocupado por dos electrones. que dos electrones ocupan un solo orbital: En realidad son dos funciones de onda diferentes, que tienen la misma parte orbital, pero distinto espín.

La separación que mostramos en la ecuación anterior no siempre es válida. Sobre todo en elementos pesados, la parte de espín y la parte orbital pueden combinarse, dando origen a nuevos niveles de energía. Estos se conoce como *acoplamiento espín-orbital*

## 4.2 Luz y moléculas

Como sabemos de FQI, la radiación electromagnética (luz) se comporta como onda y como partícula a la vez. La relación entre ambos comportamientos viene dada por la ecuación

$$E = h\nu$$

Donde  $E$  es la energía de una partícula de luz (fotones) y  $\nu$  es la frecuencia de la onda asociada. A su vez, la frecuencia se relaciona con la longitud de onda ( $\lambda$ ) mediante:

$$\nu = c/\lambda$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 * 10^8 m/s$ )

Si un fotón contiene la energía necesaria (ni más ni menos) para cubrir la distancia energética entre dos estados de una molécula, este cambio ocurrirá si ambas partículas (fotón y molécula) interaccionan.

Es decir, si impactamos una molécula con luz que tenga la energía justa, esta hará que la molécula “salte” a un estado energético más elevado. Luz de baja energía, como la radiación de microondas promueve saltos entre niveles rotacionales y traslacionales (que están separados por poca energía). Luz infrarroja promoverá saltos entre niveles vibracionales, mientras que luz en la zona visible-UV promoverá saltos entre niveles de la estructura electrónica de las moléculas.

Qué queremos decir con “saltos entre niveles de la estructura electrónica”. Para mantener las cosas simples podemos decir que significa que un electrón pasa de ocupar un orbital, a ocupar otro de mayor energía<sup>1</sup>. No puede saltar a cualquier estado, sin embargo, aunque se le proporcione la energía necesaria. Los estados requieren tener “cosas en común” para que la molécula pueda saltar de uno a otro:

1. Los estados deben tener la misma simetría. Por ejemplo, electrón en un enlace  $\sigma$  no puede ser promovido a un estado  $\pi$ . Solamente a otro  $\sigma$  o  $\sigma^*$ .
2. De la misma forma, los estados deben tener el mismo espín. Esto implica que un estado singlete (o, singlete) solamente puede pasar a otro estado singlete, un estado triplete a un estado triplete, etc.

Esto tiene una serie de efectos en la molécula. Para partir, los niveles vibracionales de una molécula cambian si los orbitales ocupados cambian: Si el estado basal (no excitado) de la molécula contiene un doble enlace, y la molécula absorbe luz, de forma que el doble enlace se rompe, la molécula excitada, sin el doble enlace, va a vibrar de forma distinta que como vibraba con el doble enlace.

### 4.2.1 Transiciones verticales y principio de Frank-Condon

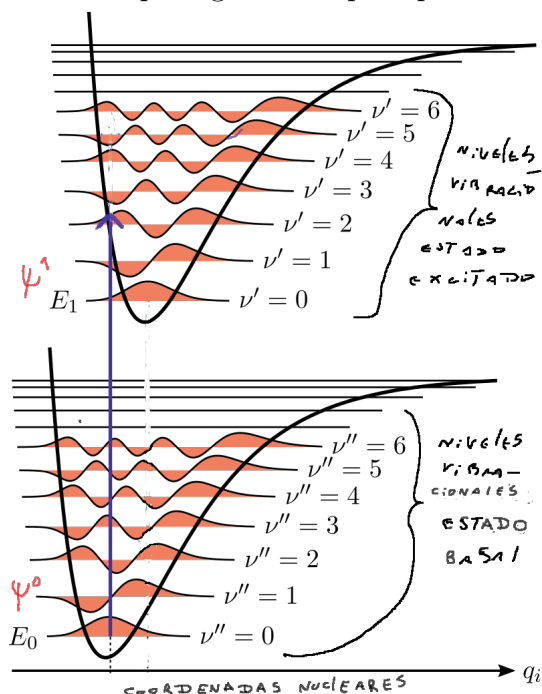
Antes de ser irradiada, podemos considerar que nuestra molécula está en su estado electrónico basal ( $\psi^0$ ), y en la geometría de menor energía para ese estado electrónico (por ejemplo, tetrahédrica para 4 enlaces simples, plana trigonal para un enlace doble y dos simples, etc)

Al absorber luz, la molécula va a saltar a un estado electrónico excitado  $\psi^1$ . Puesto que este proceso es muy rápido, los núcleos no van a alcanzar a reordenarse, y la molécula va a quedar en la misma geometría anterior, que *no* es la geometría óptima para  $\psi^1$  (es decir, corresponde a un estado vibracional excitado). Este principio, según el cual los núcleos

---

<sup>1</sup>En realidad, los electrones son indistinguibles, así es que no puede decirse que un electrón en particular ocupa un orbital. Solamente puede decirse que un orbital está ocupado o desocupado

no se mueven durante una transición electrónica se llama *Principio de Frank-Condon*. Las transiciones que siguen este principio se llaman *transiciones verticales*



En la figura (modificada de Samoja, CC BY-SA 3.0), se observa una transición vertical (flecha violeta) entre un estado electrónico basal (curva inferior,  $\psi^0$ ) y un estado electrónico excitado (curva superior,  $\psi^1$ ). Noten que la transición no modifica las coordenadas de los núcleos, por lo que el estado “de llegada” no es el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado. El largo de la flecha nos indica la energía de la transición (y, por tanto, la longitud de onda de la luz absorbida).

### 4.3 Disipación de la energía absorbida

Una vez que la molécula ha “saltado” (o, ha sido promovida) a un estado excitado, de alguna forma tiene que volver a su estado basal. Hay varias formas en que esto puede ocurrir

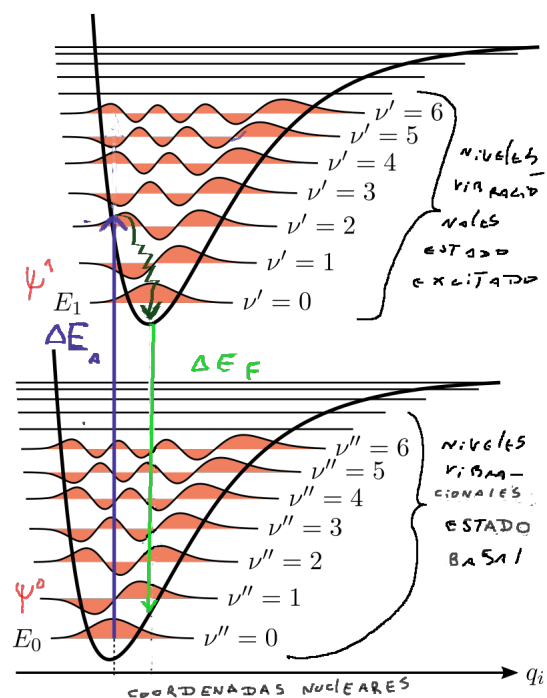
#### 4.3.1 Disipación física

En estos procesos, no hay un cambio en la estructura electrónica (enlaces) de la

#### Disipación térmica

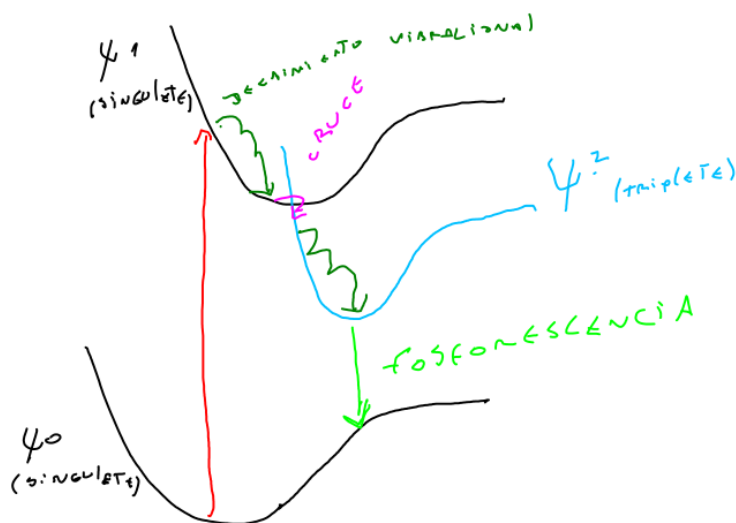
La energía del estado excitado se disipa por colisiones con otras moléculas. No se emite radiación (aunque sí se libera calor)

### Fuorescencia



En este caso, la molécula en su estado excitado decae primero al estado vibracional mas bajo de ese estado, con movimiento de los núcleos (flecha en zig-zag) para luego emitir luz, y volver a su estado electrónico basal. Este proceso de emisión se conoce como *fluorescencia*. El decaimiento vibracional previo significa que la energía emitida ( $\Delta E_F$ ) por la fluorescencia es menor que la energía absorbida inicialmente ( $\Delta E_A$ ). Por tanto, la fluorescencia siempre emitirá luz a una frecuencia menor (o, longitud de onda mayor) que la de la luz inicial absorbida.

### Fosforescencia



La fosforescencia es bastante similar al proceso anterior. La diferencia es que, antes

de emitir luz, la molécula en estado excitado pasa a un estado con distinta multiplicidad de espín. Como habíamos dicho, este paso no está permitido normalmente, pero sí puede ocurrir cuando ocurre acoplamiento espín-orbital, y, por tanto, el estado de espín deja de estar bien definido. Digamos, por ejemplo, que tenemos una molécula en su estado basal, singulete. Esta molécula absorbe luz y pasa a un estado excitado, también singulete. Este estado excitado “cruza” a un estado triplete debido a acoplamiento espín/orbita. El estado triplete vuelve al estado basal singulete emitiendo luz. Sin embargo, como este paso también está prohibido por espín, ocurre por acoplamiento espín-orbital, lentamente. Esto quiere decir que la luz se emite en forma gradual, a lo largo de más de un segundo (a veces, mucho más!).

Como se puede ver, en los dos casos anteriores la disipación es *radiativa*. Es decir, involucra emisión de luz.

# Chapter 5

## Electrolitos

## 5.1 Electrolitos

En FQI vimos como en una solución real debemos usar actividades en vez de fracciones molares. Esto es porque las moléculas de soluto empiezan a interactuar entre ellas. Solamente a diluciones altas podemos despreciar estas interacciones.

Lo anterior se agudiza mucho para electrolitos, por las interacciones electrostáticas presentes. Es fácil de ver esto si pensamos en que la energía por la atracción entre dos cargas es proporcional a  $1/r$ , el inverso de la distancia entre ellas. Es decir, la energía disminuye linealmente (lento) al aumentar la distancia (consideren, por ejemplo, que la energía asociada a la atracción por fuerzas de van der Waals es proporcional a  $1/r^6$ ). Así, se dice que las fuerzas electrostáticas son de *largo alcance*.

Lo anterior significa que aunque la solución de electrolitos esté diluida, y no haya iones cerca unos de otros, de todos modos van a sentir fuerzas electrostáticas, salvo que la concentración molal sea realmente baja (menos de 1 mmol/kg).

Partamos con la energía de Gibbs molar para una solución ideal de electrolitos. Digamos, un electrolito con fórmula  $M_pX_q$  donde M es el catión y X el anión:

$$G_m^{ideal} = q\mu_-^{ideal} + p\mu_+^{ideal}$$

Donde

$$\mu_j^{ideal} = \mu_j^\theta + RT\ln\chi_j$$

Y  $\mu_j^\theta$  es el potencial químico estándar de la sustancia pura.

Por qué es necesario incluir p y q?

Lo anterior es asumiendo idealidad, y no funciona para una solución real de electrolitos. Tenemos que usar actividades, y escribir, para cada ión:

$$\mu_j = p_j\mu_j^\theta + p_jRT\ln a_j$$

y  $a_j = \gamma_j\chi_j$

De ahí concluimos que

$$\mu_j = \mu_j^{ideal} + p_jRT\ln\gamma_j$$

Por tanto, la versión “real” de nuestra primera ecuación pasa a ser

$$G_m = q\mu_-^{ideal} + p\mu_+^{ideal} + qRT\ln\gamma_- + pRT\ln\gamma_+$$

$$G_m = G_m^{ideal} + (p + q)RT\ln\gamma_- \gamma_+$$

Básicamente hicimos lo que siempre tratamos de hacer en ciencia. Poner todo lo desconocido (o difícil de conocer) en un solo lugar. En este caso, agrupamos todas las desviaciones de la idealidad en el último término.

Noten que  $\gamma_-$  depende también del catión, y viceversa. Los dos coeficientes de actividad no se pueden calcular por separado. Lo mejor que podemos hacer es una solución “salomónica” que divida equitativamente  $\gamma_- \gamma_+$  entre cada ión. Así, se define el *coeficiente de actividad medio* de cada ión:



$$\gamma_{\pm} = (\gamma_- \gamma_+)^{1/(p+q)}$$

Noten que esta definición asegura que al multiplicar  $\gamma_{\pm}$  para el anión y el catión, recuperemos  $\gamma_- \gamma_+^{(p+q)}$ . Así, podemos obtener expresiones para los potenciales químicos de cada ión:  $\mu_+ = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_{\pm}$  y  $\mu_- = \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_{\pm}$ .

En el caso de electrolitos que liberan los mismos moles de cationes y aniones a la solución (p=q=1)  $\gamma_{\pm}$  se convierte en:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_- \gamma_+)^{1/2}$$

$$G_m = \mu_- + \mu_+ = G_m^{ideal} + RT \ln \gamma_- \gamma_+ = \mu_+ = G_m^{ideal} + RT \ln \gamma_{\pm}^2$$

### 5.1.1 Ley límite de Debye-Hückel

Esta ley tiene una deducción complicada, pero, básicamente, se deriva de asumir que los iones en solución no se encuentran repartidos en forma uniforme. Más bien, los iones positivos tienden a rodearse de iones negativos, y viceversa. Así, cada ión tiene su “inoósfera” que lo estabiliza. Esa estabilización se asocia a las desviaciones de la idealidad.

La expresión final es:

$$\log \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| I^{1/2}$$

Donde  $A = 0.509$  para agua a 300 K e  $I$  es la fuerza iónica de la solución:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i / b^{\theta})$$

$b_i$  es la molalidad del ión  $i$  y  $b^{\theta}$  la concentración estándar de 1 molal. Cuáles son las unidades de la fuerza iónica?

Incluso esta ley no es válida salvo a concentraciones bajas.

Una forma de estimar coeficientes de actividad a concentraciones algo mas altas es la *ley de Debye-Hückel extendida*.

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + B I^{1/2}}$$

Donde  $B$  es una constante arbitraria.



# Chapter 6

## Superficies

## 6.1 Fisicoquímica de interfaces

### 6.1.1 Interfaz

Parte de un sistema en la que interaccionan dos o mas sub-sistemas no miscibles entre sí

Todas las características de una interfaz se pueden racionalizar en términos de las energías libres de interacción entre los diferentes subsistemas.

### 6.1.2 Tensión superficial

Si dos subsistemas no miscibles, por ejemplo, agua y aire, estan en contacto, y la interacción entre ambos subsistemas es desfavorable<sup>1</sup>, los sistemas procuraran minimizar su área de contacto. La causa de esto es que uno de los dos sistemas, o ambos, interacciona mejor consigo mismo que con el otro.

Así, para aumentar el area de contacto entre dos subsistemas de este tipo, es necesario hacer un trabajo:

$$dw = \gamma dA$$

Donde,  $dA$  es un desplazamiento infinitesimal en el área de contacto, y  $\gamma$  es la tensión superficial (en  $J/m^2$ , comunmente expresados como  $N/m$ ). El agua interacciona fuertemente consigo misma (por qué?) por lo que la tensión superficial entre agua y aire es bastante alta.

### 6.1.3 burbujas y cavidades

Definiciones:

- Burbuja
- Cavidad
- Gota

Todas estas tienen superficies curvas/esféricas. Por qué? No es una demostración, pero puede ayudar a verlo. Tomemos una esfera de volumen 27 (no importa la unidad, en este caso, pero, digamos,  $\text{\AA}^3$ ) Cuál va a ser su área?

$$v = \frac{4\pi r^3}{3}$$

$$\frac{v * 3^{1/3}}{4 * \pi} = r$$

$$r \approx 1.86$$

Como el área es  $4\pi r^2$ , obtenemos que el área de esta esfera es  $\approx 43.5 \text{\AA}^2$

---

<sup>1</sup>en este caso, tiene que serlo, o los dos sistemas serían miscibles. Es posible que haya dos sub-sistemas que no puedan mezclarse en una fase, pero cuya interacción sea favorable?

Si consideramos un cubo del mismo volumen, de inmediato vemos que su lado es  $3 \text{ \AA}$ , por lo que su área es de  $6 * 9 = 54 \text{ \AA}^2$ .

Lo anterior no es, ni mucho menos, una demostración, pero espero que, como ejemplo, ayude a ver que *de todos los cuerpos geométricos con volumen  $v$ , la esfera es la que tiene la menor área*.

En una burbuja o cavidad, la presión interna es mayor que la externa. Por qué? Simplemente porque la presión interna no tiene que compensar solamente a la presión externa. También tiene que compensar a la tensión superficial, que se opone al aumento del área de la interfaz.

Consideremos una cavidad de  $\text{CO}_2$  en una solución acuosa (por ejemplo, lo que normalmente llamamos una “burbuja” en un vaso de bebida).

La burbuja crecerá hasta que las fuerzas a ambos lados se igualen. Cuáles son las fuerzas que tienden a reducir el volumen de la burbuja?

- Presión externa
- Tensión superficial

La fuerza debida a la presión externa es de presión por área:  $4\pi r p_{ext}$ .

Cuál es la fuerza debido a la tensión superficial? Si evaluamos el trabajo para aumentar el radio de la esfera entre  $r$  y  $r + dr$  obtenemos  $8\pi r \gamma dr$  (tarea!). Como ese trabajo es fuerza por distancia, la fuerza que se opone a este pequeño incremento es de  $8\pi \gamma r$  y la fuerza total es:

$$F_{red} = 4\pi r^2 p_{ext} + 8\pi \gamma r$$

Como dijimos, en el equilibrio ambas fuerzas se igualan:

$$4\pi r^2 p_{int} = 4\pi r^2 p_{ext} + 8\pi \gamma r$$

Y, por tanto:

$$p_{int} = p_{ext} + \frac{2\gamma}{r}$$

Que es la ecuación de Laplace.

### 6.1.4 Capilaridad

Qué es la capilaridad?

Es una consecuencia de la tensión superficial.

Hasta que punto va a subir la columna?

Como siempre, hasta el equilibrio, en este caso, de presiones. Que presiones estan en juego?

- Presión atmosférica
- Presión debida a la tensión superficial

- Presión higróstática (peso del agua/líquido).

A cuanto corresponde la presión debido a la tensión superficial?

Corresponde a  $2\gamma/r$ . La presión atmosférica es neutral en realidad, porque actúa tanto a favor como en contra de que el líquido suba. Y la presión higróstática es:

$$p_h = \rho gh$$

Combinando toda esta información podemos obtener la altura hasta la que sube el líquido:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr}$$

Lo anterior es si el líquido moja perfectamente al sólido. Es decir, si el ángulo de contacto entre ellos es de 0

Si esto no es así (depende de las interacciones) Entonces hay que corregir la ecuación anterior:

$$h = \frac{\cos\theta 2\gamma}{\rho gr}$$

### 6.1.5 Surfactantes

Un surfactante se acumula en la interfaz entre dos subsistemas, y modifica la tensión superficial.

En pocas palabras, la interfaz es donde es mas favorable para el surfactante, es decir, donde menor es su potencial químico. Por tanto, hay una contribución favorable a aumentar el área de la interfaz: Espacio para más surfactante, o para que el surfactante esté más diluido. Esto se traduce en:

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_T = -RT\Gamma_s$$

Donde  $\Gamma_s$  es el llamado “exceso superficial”

$$\Gamma_j = \frac{n_j(\sigma)}{\sigma}$$

Donde, a su vez  $n_j(\sigma)$  es el número de moles de  $j$  en la interfaz y  $\sigma$  es el área de la interfaz.

Ocurrirá esto indefinidamente? Es decir, si agregamos más y más surfactante, seguirá siempre? disminuyendo la tensión superficial?

## Chapter 7

# Equilibrio electroquímico

## 7.1 Electroquímica

Si bien sabemos lo que son las reacciones redox, las celdas electroquímicas nos permiten abordarlas y entenderlas de otra forma, más conveniente.

Ánodo Electrodo donde ocurre la oxidación

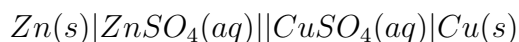
Cátodo Electrodo donde ocurre la reducción

Celda galvánica: Celda en la que ocurre una reacción redox espontánea, produciendo un potencial eléctrico.

Potencial de celda Potencial eléctrico producido por la reacción redox en la celda.

Celda electrolítica: Celda en la que un potencial eléctrico externo hace proceder. una reacción no espontánea.

### 7.1.1 Notación



el trabajo máximo que puede hacer una celda electroquímica es el número de electrones que mueve, por la diferencia de potencial entre la que se desplazan. Entonces, para un pequeño avance de reacción  $d\xi$ , el máximo trabajo posible es:

$$dw_e = -\nu F E_{cel} d\xi$$

Donde  $F = eN_A$  es la constante de Faraday (la carga de un mol de electrones). y  $\nu$  es el coeficiente estequiométrico de los electrones en la reacción.

Ese máximo trabajo ( a T y P constante, y en ausencia de trabajo de expansión) es la energía libre de Gibbs. Si definimos la energía libre de Gibbs de reacción:

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \mu_{prod} - \mu_{red}$$

Este contenido se ve más en detalle en una unidad posterior, pero lo explicamos brevemente acá:

$\Delta_r G$  es la diferencia de molar entre productos y reactantes *en la concentración actual* y determina la espontaneidad de la reacción a esa concentración.

$$dG = \mu_p dn_p + \mu_r dn_r$$

$$dG = \mu_p d\xi + \mu_r d\xi$$

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \mu_{prod} - \mu_{red}$$

Puesto que, en condiciones reversibles el trabajo no-expansión (como el trabajo eléctrico!) es la energía libre de Gibbs, es claro que, para un pequeño avance de reacción:



$$dw_e = \Delta_r G d\xi$$

y, por tanto:

$$\Delta_r G = -\nu F E_{cel}$$

Esta ecuación es muy importante, porque relaciona potencial eléctrico con una función termodinámica. Es una fórmula que yo todavía uso a veces.

### 7.1.2 Ecuación de Nerst

Esto se ve más adelante, pero, considerando las relaciones estudiadas entre potenciales químicos:

$$\mu_j = \mu_j^\circ + \nu_j RT \ln a_j$$

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j^{\nu_j}$$

(Donde  $\mu_j^\circ$  es el potencial químico estándar para la sustancia j)

No es difícil ver que para la diferencia entre los potenciales químicos entre productos y reactantes (o sea,  $\Delta_r G$ ) se cumple:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Con

$$Q = \frac{\prod_{prod} a_i^{\nu_i}}{\prod_{reac} a_j^{\nu_j}}$$

y  $\Delta_r G^\circ$  es la energía libre de Gibbs de reacción *estándar*.

Tomando nuestra ecuación anterior:

$$E_{cel} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{\nu F} - \frac{RT \ln Q}{\nu F}$$

Si ahora definimos el potencial de celda estándar:

$$E_{cel}^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{\nu F}$$

Obtenemos:

$$E_{cel} = E_{cel}^\circ - \frac{RT \ln Q}{\nu F}$$

Que es la famosa **Ecuación de Nerst**

Qué nos dice esta ecuación?

Fíjense que estas formulas combinan dos tipos de información experimental: Electroquímica con calorimétrica. Por ejemplo, podemos obtener la constante de equilibrio para una reacción, solamente con medidas electroquímicas.

Por ejemplo, podemos conocer la constante de equilibrio de una reacción usando solamente medidas electroquímicas

$$\Delta_r G^\circ = -\nu RT \ln K$$

$$K = e^{\frac{\nu F E^\circ}{RT}}$$

Como ejemplo adicional, consideremos la dependencia de  $E^\circ$  con la temperatura:

$$\Delta_r G^\circ = \nu F E^\circ$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right) = \nu F \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)$$

Como sabemos que

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \nu F \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)$$

Si usamos la misma ecuación anterior, re-agrupada:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$$

Y reemplazamos ecuaciones conocidas:

$$\Delta_r H^\circ = -\nu F E^\circ + \nu F \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)$$

Obtenemos una forma de obtener  $\Delta_r H^\circ$  para una reacción sin hacer medidas calorimétricas!

### Ecuación de Nerst en el equilibrio

En el equilibrio  $Q = K$ . Por otro lado, puesto que estamos en el equilibrio, la celda no puede hacer trabajo y  $E_{cel} = 0$ . Por tanto:

$$E_{cel}^\circ = \frac{RT \ln K}{\nu F}$$

# Chapter 8

## Transporte

## 8.1 Conductividad de electrolitos

Si ponemos un potencial eléctrico en una solución de electrolitos, va a fluir corriente, por el movimiento de los iones en la solución.

La resistencia al flujo de corriente es ya conocida,  $\Omega$  y se mide en Ohm ( $C^{-1}Vs$ ). Pero, en nuestro caso, nos sirve más hablar de *conductancia* o  $G$  ( $1/\Omega$ ), que se mide en Siemens.

De qué depende la conductancia de una muestra? Por qué?

- Es proporcional al área de conducción ( $A$ )
- Inversamente proporcional a la longitud de conducción ( $l$ )

La fórmula sería:

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (8.1)$$

Donde  $\kappa$  es la *conductividad* de la solución (en  $Sm^{-1}$ ). Esta ya es una propiedad intrínseca de la solución. Depende del solvente, de los electrolitos disueltos, y de sus concentraciones. Considerando esto último, podemos definir una conductividad molar:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (8.2)$$

Donde  $c$  es la concentración del electrolito agregado. Cuáles serán las unidades?  
 $Sm^{-2}mol^{-1}$

Lamentablemente,  $\Lambda_m$  también depende de la concentración del electrolito! Básicamente, eso significa que la conductividad no varía linealmente con la concentración. Tiene sentido, en realidad:

- Para electrolitos débiles, la concentración “efectiva” depende del grado de disociación, que es mayor a menor concentración (pero no necesariamente es función lineal de la concentración!)
- Incluso para los electrolitos fuertes, los iones interactúan entre sí en solución.

La ley de Kohlrausch, deducida experimentalmente en el siglo XIX, establece que, a concentraciones bajas, la conductividad de los electrolitos fuertes depende de la raíz cuadrada de la concentración.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - Kc^{1/2}$$

Donde  $\Lambda_m^o$  es la *conductividad molar límite*, la conductividad molar en el límite de concentración 0 (cuando los iones se mueven en forma independiente, porque no se encuentran unos con otros). En esas mismas condiciones, Kohlrausch también estableció que  $\Lambda_m^o$  para un electrolito es la suma de las concentraciones de cada ión. Si llamamos  $\lambda_+$  a la conductividad molar del catión y  $\lambda_-$  a la del anión, podemos expresar esta *ley de la migración independiente de los iones* como

$$\Lambda_m^o = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

Donde  $\nu$  corresponde a los moles de cationes/aniones que entrega un mol de electrolito. Por ejemplo, para  $CaCl_2$ ,  $\nu_+ = 1$  y  $\nu_- = 2$

### 8.1.1 Movilidad de iones

En presencia de un campo eléctrico, los iones en una solución se mueven más lento que en el vacío, debido al roce del entorno. Al aumentar la velocidad del ión, también aumenta este roce, hasta que se alcanza un equilibrio entre las dos fuerzas (el campo eléctrico y el roce). En ese punto, la velocidad del ion es su velocidad de desplazamiento.

Esta velocidad de desplazamiento depende, claro, de las dos fuerzas: La fuerza debida al campo eléctrico es:

$$\vec{F}_e = \frac{ze\Delta\phi}{l}$$

Donde  $\Delta\phi$  es la diferencia de potencial,  $l$  la distancia entre los electrodos que generan el potencial,  $z$  es la carga del ión (en unidades atómicas) y  $e$  es la carga del electrón.

El roce de la solución es:

$$\vec{F}_r = f * v$$

Donde  $v$  es la velocidad a la que se mueve el ion y:

$$f = 6\pi\eta a$$

Donde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad de la solución.

Acá estamos asumiendo que podemos usar la ley de Stokes para cosas pequeñas como iones. Esta parece ser una aproximación razonable.

Igualando las dos fuerzas y despejando la velocidad llegamos a:

$$v = \frac{zEe}{f}$$

o

$$v = \frac{zEe}{6\pi\eta a}$$

Donde  $E$  es el campo eléctrico igual a  $\Delta\phi/l$

Como es de esperar, la velocidad es proporcional al campo eléctrico. Podemos llamar a esa constante de proporcionalidad *movilidad* del ión. “ $u$ ”. Tenemos entonces:

$$v = uE$$

y  $u$  quedaría definida como:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta a}$$

Cuáles son las unidades de  $u$ ?

Las unidades de  $u$  son de longitud cuadrada partida por potencial partida por segundo,  $m^2V^{-1}s^{-1}$ . Se pueden encontrar tabuladas para distintos iones en distintos solventes, a distintas temperaturas (más comunmente en agua a 298K, claro).

Fíjense en el parámetro  $a$  de estas ecuaciones. Es, tal como antes, el *radio efectivo*, *radio hidrodinámico* (cuando el solvente es agua) o *radio de Stokes*.

Esperan una relación entre la movilidad de un ión y su conductividad molar?

Como son los iones los que conducen corriente, la corriente va a estar determinada por la cantidad de iones que pasa por una cierta longitud  $l$ , en un area  $A$  de una solución a una concentración  $c$  de un en un tiempo  $\Delta t$ .

La concentración de, digamos, aniones en la solución es  $\nu_-c$ . La densidad de aniones va a ser

$$\nu_-cN_A$$

Si la rapidez  $v$  de los iones es conocida, la longitud  $l$  que recorren en un tiempo  $\Delta t$  es  $v * \Delta t$ . Entonces, los aniones que pasan por la longitud y area dadas en el tiempo dado es:

$$v\Delta t A \nu_-c N_A$$

Cada anion lleva una carga  $ze$ . Si tomamos la constante de Faraday  $F = e * N_A$ , tenemos que la cantidad de carga pasando por nuestro volumen es de  $Av\Delta t \nu_-czF$  Como la corriente es la carga que pasa por unidad de tiempo, eso nos da:

$$I = Av\nu_-czF$$

Ahora recordemos que la conductancia es el inverso de la resistencia:

$$G = I/\Delta\phi$$

Que la conductividad es la conductancia por el largo y el área

$$\kappa = \frac{Gl}{A} = \frac{Il}{\Delta\phi A}$$

Y que la conductividad molar límite para un anion es  $\lambda_- = \kappa/\nu_-c$  por lo que:

$$\lambda_- = \frac{Il}{\Delta\phi / A \nu_-c}$$

Reemplazando nuestra expresión para la corriente:

$$\lambda_- = \frac{Av\nu_-czFl}{\Delta\phi A \nu_-c} = \frac{vzFl}{\Delta\phi}$$

Casi lo logramos! ahora solamente tenemos que expresar la rapidez  $v$  en términos de la movilidad  $u$ .

Para eso, solamente tenemos que recordar dos expresiones. La definición de campo eléctrico:

$$E = \frac{\Delta\phi}{l}$$

y la definición de movilidad:

$$v = uE$$

Para llegar a

$$\lambda_- = zu_-F$$

Por supuesto, la derivacion para los cationes es exactamente igual:

$$\lambda_+ = zu_+F$$

Por lo que la conductividad molar límite para un electrolito es:

$$\Lambda_m^o = (z_+u_+\nu_+ + z_-u_-\nu_-)F$$

### 8.1.2 Relaciones de Einstein

La relacion antes obtenida entre velocidad y campo eléctrico ( $v = zeE/f$ ) es un caso especial de la fórmula de difusion que obtuvimos en la unidad anterior

$$v = \frac{D\vec{F}}{RT}$$

Donde  $\vec{F}$  es la fuerza (por mol) que mueve a los iones y D es el coeficiente de difusion. De acá es fácil concluir

$$u = \frac{zDF}{RT}$$

Que es la relación de Einstein.

Y también

$$\Lambda_m^o = (z_+^2\nu_+D_+ + z_-^2\nu_-D_-)\frac{F^2}{TR}$$

Que es la ecuación de Nerst-Einstein

## 8.2 Difusion

El cambio en el potencial químico de una sustancia debido a un pequeño desplazamiento de esta sustancia en el eje  $x$  es:

$$d\mu = \frac{\partial\mu}{\partial x}dx$$

Como podemos ver,  $\mu$  tiene unidades de energía por mol. como  $dx$  tiene unidades de longitud, la parte derecha de la ecuación puede interpretarse como un trabajo, en el que se hace un desplazamiento  $dx$  en contra de una fuerza. Como el desplazamiento se produce a favor de  $\mu$ , podemos asimilar esa “fuerza” a:

$$F \equiv -\frac{\partial\mu}{\partial x}$$

Si consideramos

$$\mu = \mu^o + RTLna$$

Obtenemos

$$F = -RT \left( \frac{\partial Lna}{\partial x} \right)$$

Para una solución ideal  $a = c$  ( $c$  en  $\text{mol}/\text{dm}^{-3}$ )

$$F = -\frac{RT}{c} \left( \frac{dc}{dx} \right)$$

Esta no es una “fuerza” real, en el sentido de una fuerza externa, sino que refleja la tendencia de los sistemas, moviéndose a una  $T$ , a maximizar la entropía.

Si un grupo de partículas, debido a la difusión, se mueve por un solvente, va a estar influido por dos fuerzas: La fuerza termodinámica, que acabamos de ver, y el roce, que, como también habíamos visto es  $f * v$  (aumenta con la velocidad, y  $f$ . Como cantidad molar, tendríamos  $fN_A$ . Entonces, al igualarse las fuerzas, obtendríamos la rapidez de desplazamiento del ión:

$$N_A f v = -\frac{RT}{c} \frac{dc}{dx}$$

Por tanto, la rapidez de desplazamiento nos queda:

$$v = -\frac{RT}{cN_A f} \frac{dc}{dx}$$

$$v = -\frac{k_B T}{cf} \frac{dc}{dx}$$

Si consideramos que el flujo  $J$  de una sustancia por un fluido es su velocidad de movimiento por su concentración:

$$J = v * c = -\frac{k_B T}{f} \frac{dc}{dx}$$

Nótese que podemos identificar el signo negativo con el hecho de que el movimiento ocurre *en contra* de la gradiente de concentración.

y tenemos:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión

$$D = \frac{k_B T}{f}$$

o

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

Que es la relación de Stokes-Einstein.



# Bibliography

- [1] P. W. Atkins, Julio De Paula, and James Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, eleventh edition edition, 2017.
- [2] Mehran Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [4] Raymond Chang and John W. Thoman. *Physical Chemistry for the Chemical Sciences*. University Science books, Canada, 2014.
- [5] J.K. Blitzstein and J. Hwang. *Introduction to Probability, Second Edition*. Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science. CRC Press, 2019.