

# **“FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”**

## **Tema 9**

### **Disoluciones de electrolitos**

9.1 Características generales de las disoluciones de electrolitos

9.2 Actividad iónica media. Coeficiente de actividad iónico medio. Molalidad iónica media

9.3 Potencial químico en disoluciones de electrolitos

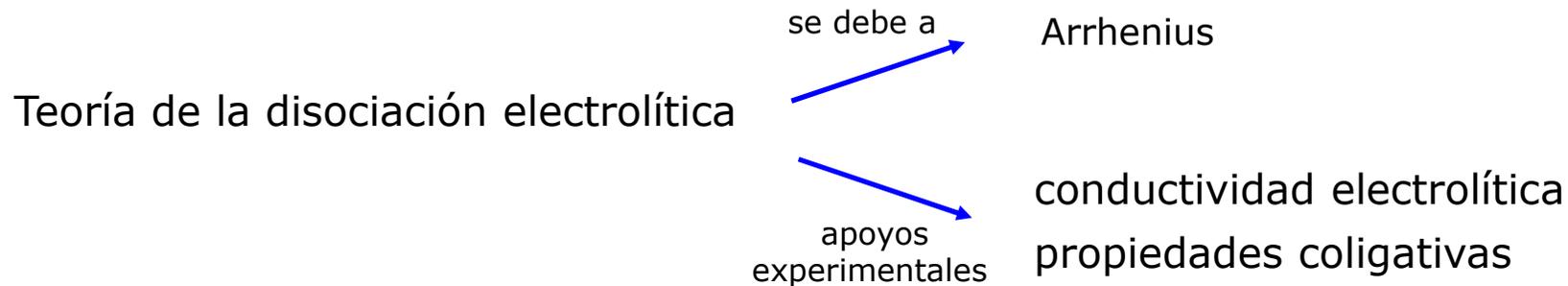
9.4 Fuerza iónica

9.5 Ecuación de Debye-Hückel

**Electrolito:** sustancia que, en disolución, se encuentra total o parcialmente disociada en iones (positivos: cationes; negativos: aniones)

**Electrolito fuerte:** si la disociación es total

**Electrolito débil:** si la disociación es parcial



**Valores experimentales y calculados\* de la presión osmótica de diferentes disoluciones:**

	sacarosa		KCl		BaCl <sub>2</sub>	
concentración	10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-3</sup> M
Π <sub>calc/atm</sub>	0,224	0,0224	0,224	0,0224	0,224	0,0224
Π <sub>exp/atm</sub>	0,224	0,0224	0,435	0,0442	0,612	0,0648
Π <sub>exp</sub> /Π <sub>calc</sub>	1,0	1,0	1,94	1,97	2,73	2,89

Π<sub>exp</sub>/Π<sub>cal</sub> (KCl) ≈ 2

Π<sub>exp</sub>/Π<sub>cal</sub> (BaCl<sub>2</sub>) ≈ 3

Se cumple mejor cuanto más diluida sea la disolución

\* Ecuación de van 't Hoff; T = 298 K

Propiedades coligativas de electrolitos: factor de van 't Hoff, " $i$ ".

" $i$ "  $\equiv$  número de moles (moléculas neutras o con carga eléctrica) que resultan de la disociación de un mol de soluto.

$$\Delta T_c = iK_c m$$

$$\Delta T_e = iK_e m$$

$$\Pi = icRT$$

**Osmolaridad:** número total de moles de todos los solutos, incluyendo los resultantes de las posibles disociaciones, por litro de disolución.

**Ejemplo:** una disolución 0,1 M de KCl es 0,2 osmolar (disociado en 2 iones)

Si se tienen electrolitos débiles en la disolución, es preciso conocer sus grados de disociación para poder calcular la osmolaridad.

Caso más sencillo: "electrolitos fuertes"

Sea el electrolito:  $A_{\nu_+} B_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ A^{z_+} + \nu_- B^{z_-}$

"1": disolvente

"2": soluto

Regla de aditividad:  $G = G_1 + G_2 = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$  (1)

Cada mol de electrolito da  $\nu_+$  moles de iones positivos y  $\nu_-$  de iones negativos:

$$G = G_1 + G_2 = n_1 \mu_1 + n_+ \mu_+ + n_- \mu_- = n_1 \mu_1 + n_2 (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) \quad (2)$$

$n_+ = \nu_+ n_2 \quad n_- = \nu_- n_2$

Comparando (1) y (2):  $\mu_2 = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$  (3)

**Problema:** no es posible medir coeficientes de actividad de iones aislados  $\Rightarrow$  se define el potencial químico iónico medio,  $\mu_{\pm}$ , del electrolito, como "el valor promedio aportado al potencial químico del electrolito,  $\mu_2$ , por cada uno de los iones presentes, con independencia de su naturaleza y signo"

Si llamamos  $v = v_+ + v_-$  (4)

$$\Rightarrow \mu_{\pm} = \mu_2 / v \Rightarrow \boxed{\mu_2 = v \mu_{\pm}} \quad (5)$$

Sustituyendo en (3):  $v \mu_{\pm} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$

$$\boxed{\mu_{\pm} = \frac{v_+ \mu_+ + v_- \mu_-}{v}} \quad (6)$$

Potenciales químicos para electrolitos:

$$\left. \begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^*(T, P) + RT \ln a_2(m) \\ \mu_{\pm} &= \mu_{\pm}^*(T, P) + RT \ln a_{\pm}(m) \\ \mu_+ &= \mu_+^*(T, P) + RT \ln a_+(m) \\ \mu_- &= \mu_-^*(T, P) + RT \ln a_-(m) \end{aligned} \right\}$$

$a_{\pm} \equiv$  actividad iónica media del electrolito  
 $a_+$  y  $a_- \equiv$  actividades iónicas individuales

↑  
*escala de molalidades*

- Relación entre  $a_{\pm}$  y  $a_+$ ,  $a_-$  : sustituimos las expresiones de los potenciales químicos en (5)

$$\mu_2^*(T, P) + RT \ln a_2(m) = v \mu_{\pm}^*(T, P) + vRT \ln a_{\pm}(m)$$

Como  $\mu_2 = v \mu_{\pm} \Rightarrow \mu_2^* = v \mu_{\pm}^* \longrightarrow RT \ln a_2(m) = vRT \ln a_{\pm}(m) \rightarrow a_2(m) = a_{\pm}^v(m)$

$$a_2 = a_{\pm}^v \quad (7)$$

Análogamente, a partir de  $v \mu_{\pm} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$ , ec. 6

$$v \mu_{\pm}^*(T, P) + vRT \ln a_{\pm}(m) = v_+ \mu_+^*(T, P) + v_+ RT \ln a_+(m) + v_- \mu_-^*(T, P) + v_- RT \ln a_-(m)$$

$$v \mu_{\pm}^*(T, P) + vRT \ln a_{\pm}(m) = (v_+ \mu_+^* + v_- \mu_-^*)(T, P) + RT(v_+ \ln a_+(m) + v_- \ln a_-(m))$$

donde  $v \mu_{\pm}^* = v_+ \mu_+^* + v_- \mu_-^* \Rightarrow a_{\pm}^v = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$  (8)

- La actividad está relacionada con la concentración a través del coeficiente de actividad, por lo tanto:

$$\left. \begin{array}{l} a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \\ a_+ = \gamma_+ m_+ \\ a_- = \gamma_- m_- \end{array} \right\} \begin{array}{l} \gamma_{\pm} \text{ y } m_{\pm} \equiv \text{coeficiente de actividad iónico medio y molalidad iónica media} \\ \gamma_+, \gamma_-, \text{ y } m_+, m_-, \equiv \text{coeficientes de actividad iónicos y molalidades iónicas de los iones individuales} \end{array}$$

Sustituyendo actividades en función de factores de actividad en  $a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu} a_{-}^{\nu}$  (8)

$$\gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu} m_{+}^{\nu} \gamma_{-}^{\nu} m_{-}^{\nu}$$

Igualdad que requiere:

$$\begin{aligned} \gamma_{\pm}^{\nu} &= \gamma_{+}^{\nu} \gamma_{-}^{\nu} \\ m_{\pm}^{\nu} &= m_{+}^{\nu} m_{-}^{\nu} \end{aligned}$$

- La molalidad iónica se puede expresar en función de la molalidad del electrolito si se tiene en cuenta que:  $m_{+} = \nu_{+} m$  y  $m_{-} = \nu_{-} m$

Sustituyendo en la media geométrica de las molalidades:

$$m_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} m$$

### 9.3 Potencial químico en disoluciones de electrolitos *Tema 9. Disoluciones de electrolitos*

---

La expresión para el potencial químico del soluto en función de las magnitudes iónicas medias, únicas que se pueden determinar con rigor, se pueden obtener así:

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln a_2$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln a_{\pm}^{\nu} = \mu_2^* + RT \ln(\gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu})$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln[\gamma_{\pm}^{\nu} (\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu}) m^{\nu}]$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln(\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu}) + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm}$$

definiendo:  $\nu_{\pm}^{\nu} = \nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu}$

$$\mu_2 = \mu_2^* + \nu RT \ln \nu_{\pm} + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm}$$

$\gamma_{\pm}$ : determinable experimentalmente

**“Las desviaciones respecto al comportamiento ideal en una disolución se deben fundamentalmente a la concentración y a las interacciones electrostáticas entre iones”**

Definición de **Fuerza iónica**:  $I \equiv 1/2 \sum_i c_i z_i^2$

$c_i$   $\equiv$  concentraciones de los iones presentes en la disolución  
(molalidad o molaridad)

$z_i$   $\equiv$  cargas respectivas de los iones

**Peter Debye y Erich Hückel** (1923): teoría que permite calcular coeficientes de actividad de iones aislados o coeficientes de actividad iónicos medios de electrolitos

- teoría aproximada: desviaciones del comportamiento ideal debidas únicamente a las interacciones electrostáticas ( $\gamma = 1$  para moléculas neutras)

⇒ válida sólo para disoluciones diluidas

$$\log \gamma_{\pm} = -A \frac{|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad I < 0,1 \text{ M}$$

A, B = f (T, naturaleza del disolvente)      Ejemplo, para agua a 25°C A = 0,509

a ≡ distancia media de aproximación entre dos iones con carga opuesta

**Ley límite de Debye-Hückel:**  $\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I}$       hasta **I ≈ 0,01 M.**  
(Ba√I ≪ 1)

Aplicada al cálculo de coeficientes de actividad de iones individuales:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$