



## **Tema 8**

# **Equilibrio en Sistemas Electroquímicos:**

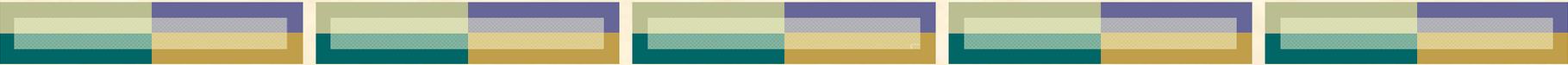




# CONTENIDO

- 1.- Potencial químico de electrolitos.
- 2.- Cálculo de  $\gamma_{\pm}$ . Teoría de Debye-Hückel





En general, las disoluciones no se comportan como disoluciones ideales, solo en el caso en que la fracción molar del disolvente tienda a uno, **disolución diluida ideal**, su comportamiento se puede asemejar al de una disolución ideal

En el caso de disoluciones **no** ideales el potencial químico es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$



Actividad=concentración efectiva



**a = P/P<sup>0</sup>** en el caso de gases ideales , siendo **P<sup>0</sup> = 1bar**

**a = P<sub>i</sub>** en el caso de gases ideales en una mezcla

**a = 1** en el caso de sólidos o líquidos puros, ya que por definición  
 $\mu_i = \mu_i^0$

**a = x<sub>i</sub>** en el caso de disoluciones ideales

**a =  $\gamma_i x_i$**  en el caso de disoluciones reales;

$\gamma_i \rightarrow 1$  cuando  $X_i \rightarrow 1$

$\gamma_D \rightarrow 1$  cuando  $X_D \rightarrow 1$

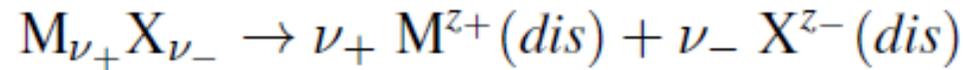
$\gamma_i \rightarrow 1$  cuando  $X_i \rightarrow 0$

el **coeficiente de actividad,  $\gamma_i$**  es una medida de la discrepancia del comportamiento de la sustancia i respecto a la idealidad.



## Disoluciones de electrolitos fuertes

- Sea un electrolito fuerte  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$  tal que en disolución:



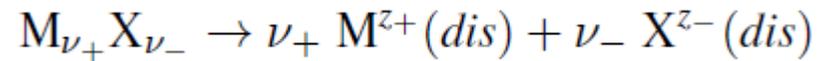
$$n_+ = \nu_+ n_i \quad n_- = \nu_- n_i$$

- Potencial químico:

$$\mu_+ \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T,P,n_{j \neq +}} \quad \mu_- \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_-} \right)_{T,P,n_{j \neq -}}$$

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dP + \mu_D dn_D + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- \\ &= -S dT + V dP + \mu_D dn_D + (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dn_i \end{aligned}$$

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_D} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \equiv \mu_{soluta}$$

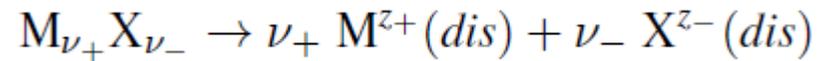


- Para el disolvente:  $\mu_D = \mu_D^*(T, P) + RT \ln \gamma_{I,D} x_D$
- Para los solutos (escala de molalidades):  $m_+ = \nu_+ m$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln(\gamma_+ m_+ / m^\circ) \quad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln(\gamma_- m_- / m^\circ)$$

$$m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1} \quad \gamma_+^\infty = \gamma_-^\infty = 1$$

y  $m_i$  es la **molalidad estequiométrica** del electrolito:  $m_i \equiv n_i / w_D$  donde  $w_D$  es la masa del disolvente.



- Para el disolvente:  $\mu_D = \mu_D^*(T, P) + RT \ln \gamma_{I,D} x_D$
- Para los solutos (escala de molalidades):

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln(\gamma_+ m_+ / m^\circ) \quad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln(\gamma_- m_- / m^\circ)$$

$$m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1} \quad \gamma_+^\infty = \gamma_-^\infty = 1$$

Como no es posible tener disoluciones sólo de cationes o de aniones se define el **potencial iónico medio**

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu}$$

y  $m_i$  es la **molalidad estequiométrica** del electrolito:  $m_i \equiv n_i / w_D$  donde  $w_D$  es la masa del disolvente.

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu} \equiv \frac{\mu_{\text{soluto}}}{\nu}$$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln a_{\pm}$$

siendo la **actividad iónica media**  $a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \equiv a_{\text{soluto}}$

$$\mu_{\text{soluto}} = \nu \mu_{\pm} = \mu_{\text{soluto}}^{\circ} + RT \ln a_{\pm}^{\nu}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \nu RT \ln(\nu_{\pm} \gamma_{\pm} m_i / m^{\circ})$$

## Demostración

$$\begin{aligned}\mu_i &= \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_+ RT \ln(\gamma_+ m_+ / m^\circ) + \nu_- \mu_-^\circ + \nu_- RT \ln(\gamma_- m_- / m^\circ) \\ &= \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln[(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} (m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-}]\end{aligned}$$

de la definición de  $\gamma_\pm$  se sigue que:

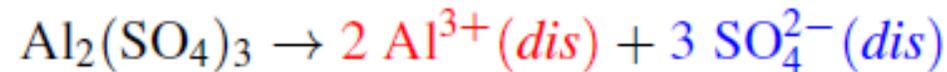
$$(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} = \gamma_\pm^\nu$$

además:  $m_+ = \nu_+ m_i$        $m_- = \nu_- m_i$

$$\begin{aligned}(m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-} &= (\nu_+ m_i / m^\circ)^{\nu_+} (\nu_- m_i / m^\circ)^{\nu_-} \\ &= (\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-} (m_i / m^\circ)^{\nu_+ + \nu_-} \\ &\equiv \nu_\pm^\nu (m_i / m^\circ)^\nu\end{aligned}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln[\gamma_\pm^\nu \nu_\pm^\nu (m_i / m^\circ)^\nu]$$

## Un ejemplo: el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en agua



- Si se disuelven  $n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$  moles de sal:

$$\nu_{\text{Al}^{3+}} = 2, \quad \nu_{\text{SO}_4^{2-}} = 3$$

$$n_{\text{Al}^{3+}} = 2 n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}, \quad n_{\text{SO}_4^{2-}} = 3 n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$$

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dP + \mu_{\text{H}_2\text{O}} dn_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{Al}^{3+}} dn_{\text{Al}^{3+}} + \mu_{\text{SO}_4^{2-}} dn_{\text{SO}_4^{2-}} \\ &= -S dT + V dP + \mu_{\text{H}_2\text{O}} dn_{\text{H}_2\text{O}} + (2 \mu_{\text{Al}^{3+}} + 3 \mu_{\text{SO}_4^{2-}}) dn_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \right)_{T,P,n_{\text{H}_2\text{O}}} = 2 \mu_{\text{Al}^{3+}} + 3 \mu_{\text{SO}_4^{2-}}$$

## Un ejemplo: el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en agua



$$\begin{aligned}
 2 \mu_{\text{Al}^{3+}} + 3 \mu_{\text{SO}_4^{2-}} &= 2 \mu_{\text{Al}^{3+}}^0 + 2 RT \ln(\gamma_{\text{Al}^{3+}} m_{\text{Al}^{3+}} / m^0) \\
 &+ 3 \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^0 + 3 RT \ln(\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}} / m^0) \\
 &= 2 \mu_{\text{Al}^{3+}}^0 + 2 RT \ln(\gamma_{\text{Al}^{3+}} 2 m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / m^0) \\
 &+ 3 \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^0 + 3 RT \ln(\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} 3 m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / m^0) \\
 &= 2 \mu_{\text{Al}^{3+}}^0 + RT \ln[\gamma_{\text{Al}^{3+}}^2 2^2 (m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / m^0)^2] \\
 &+ 3 \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^0 + RT \ln[\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3 3^3 (m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / m^0)^3]
 \end{aligned}$$



$$\mu_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \underbrace{2 \mu_{\text{Al}^{3+}}^0 + 3 \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^0}_{\mu_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0} + RT \ln \left[ \underbrace{\gamma_{\text{Al}^{3+}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3}_{\gamma_{\pm}^5} \underbrace{2^2 3^3}_{\nu_{\pm}^5} (m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / m^0)^5 \right]$$

- De donde se deduce que:  $\gamma_{\pm} = (\gamma_{\text{Al}^{3+}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3)^{1/5}$        $\nu_{\pm} = (\nu_{\text{Al}^{3+}}^2 \nu_{\text{SO}_4^{2-}}^3)^{1/5}$

# Cálculo de $\gamma_{\pm}$ . Teoría de Debye-Hückel (1923)

Estado inicial  
Sin interacciones  
ion-ion

Trabajo de la interacción



ion-ion .  $\Delta G_{I-I}$

Estado final  
Con interacciones  
ion-ion

Para calcular  $\Delta\mu_{I-I}$   
Tomamos un ion de referencia y suponemos que es el único que no está cargado. Si  $\Psi_{ri}$  es el potencial eléctrico en la superficie de este ion, el trabajo necesario para cargarle de 0 a un valor  $Z_i e_0$  será:

Para una especie única:

$\Delta\mu_{I-I}$

$$W_i = \int_0^{Z_i e_0} \psi_{ri} dq = \int_0^{Z_i e_0} (\psi_{ion} + \psi_{nube}) dq =$$

$$\int_0^{Z_i e_0} \psi_{ion} dq + \int_0^{Z_i e_0} \psi_{nube} dq = W_{ion} + W_{nube}$$



$W_{\text{ion}}$  es la energía propia del ion y  $W_{\text{nube}}$  es la energía debida a las interacciones entre el ion de referencia y los demás iones.

Con  $W_{\text{nube}}$  podemos calcular  $\Delta\mu_{\text{I-I}}$ :

$$\Delta\mu_{\text{I-I}} = N_A W_{\text{nube}}$$

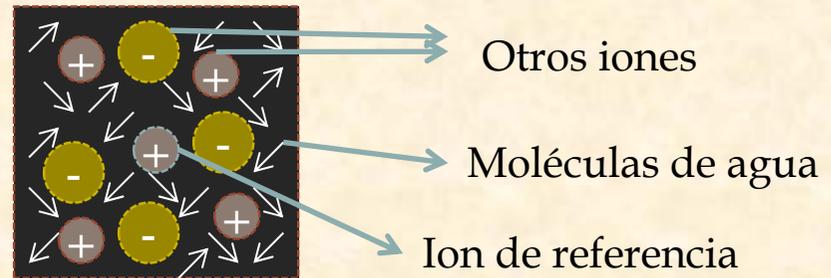
Objetivo



Calcular  $\Psi_{\text{nube}}$  que es el potencial electrostático producido por el resto de los iones de la disolución en la superficie del ion (esfera de radio  $r_i$ )

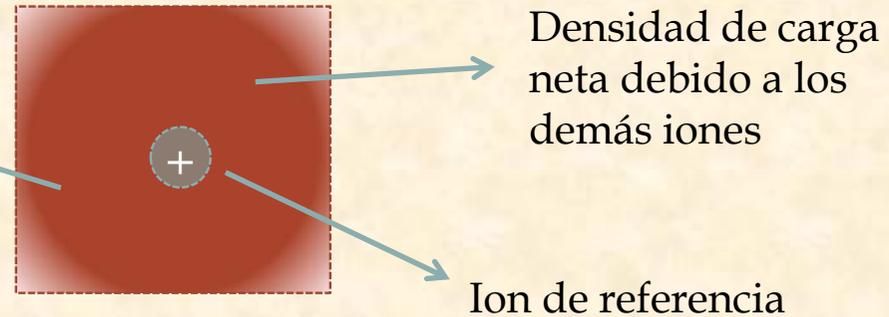


- 1ª aproximación:

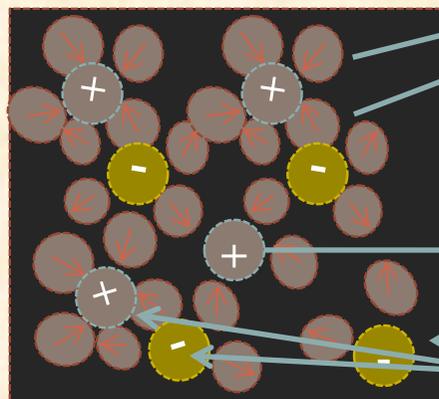


- 2ª aproximación:

Dieléctrico continuo en lugar de moléculas de agua

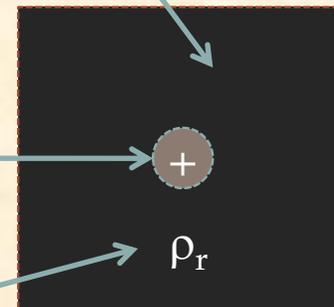


- 3ª aproximación:



Estas moléculas de disolvente proporcionan un medio de constante dieléctrica  $\epsilon$

Los iones que le rodean dan origen a un exceso de densidad de carga  $\rho_r$



$\rho_r$

$$\mu_{i \text{ real}} = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i + RT \ln \gamma_i$$

$$\mu_{i \text{ real}} = \mu_{i \text{ ideal}} + RT \ln \gamma_i$$

$$\mu_{i \text{ real}} - \mu_{i \text{ ideal}} = \mu_{i \text{ eléctrico}}$$

El coeficiente de actividad es una medida del cambio de potencial químico que nace de las interacciones ion-ion

$$\mu_{i \text{ eléctrico}} = \Delta\mu_{i-I} = RT \ln \gamma_i$$

Según la teoría de D-H

$$\Delta\mu_{i-I} = -N_A \frac{(Z_i e_0)^2}{2 \varepsilon \chi^{-1}}$$

$$RT \ln \gamma_i = -N_A \frac{(Z_i e_0)^2}{2 \varepsilon \chi^{-1}}$$

$\chi^{-1}$  espesor de la nube iónica

El coeficiente de actividad iónico medio así como el potencial químico de la sal son accesibles experimentalmente



$$\mu_{\text{soluta}} = \nu \mu_{\pm} = \mu_{\text{soluta}}^0 + RT \ln a_{\pm}^{\nu}$$

$$\frac{1}{\nu} \mu_{\text{soluta}}(\text{exp}) = \mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \chi_{\pm} + RT \ln \gamma_{\pm}(\text{exp})$$

Vamos a poner  $\gamma_{\pm}(\text{exp})$  en función de los coeficientes de actividad iónicos y sustituir  $\gamma_{\text{M}^+}$  y  $\gamma_{\text{A}^-}$  utilizando la teoría de D-H:

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{exp}) = \frac{1}{\nu} \ln(\gamma_{+}\gamma_{-})$$

$$RT \ln \gamma_i = -N_A \frac{(Z_i e_0)^2}{2 \epsilon \chi^{-1}}$$

- Para disoluciones de electrolitos *muy diluidas*:

$$\ln \gamma_+ = -\frac{z_+^2 A I_m^{1/2}}{1 + \chi a} \quad \ln \gamma_- = -\frac{z_-^2 A I_m^{1/2}}{1 + \chi a} \quad \chi \equiv B I_m^{1/2}$$

$a$  : radio iónico medio;  $\chi^{-1}$ : espesor de la nube iónica.

$$A = (2\pi N_A \rho_D)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{r,D} kT} \right)^{3/2}$$

$$B = e \left( \frac{2N_A \rho_D}{\epsilon_0 \epsilon_{r,D} kT} \right)^{1/2}$$

$$I_m \equiv \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j$$

Fuerza iónica del medio

$\rho_D$ : densidad del disolvente



$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-}$$

- Para un electrolito  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ :

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$$

- Multiplicando la ec. anterior por  $z_+$ , multiplicándola por  $z_-$ , sumando ambos resultados y despejando:

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-) = z_+ |z_-| (\nu_+ + \nu_-)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_+ |z_-| \frac{A I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}}$$



- Para el agua a 25°C y 1 atm:  $A = 1,1744(\text{kg/mol})^{1/2}$ ,  
 $B = 3,2849 \cdot 10^9 (\text{kg/mol})^{1/2} \text{ m}^{-1}$ .
- Sustituyendo y pasando a logaritmos decimales:

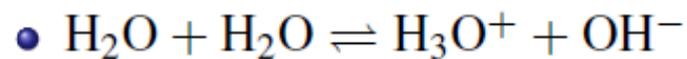
$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0,510 z_+ |z_-| \frac{(I_m/m^\circ)^{1/2}}{1 + 0,3298(a/\text{\AA})(I_m/m^\circ)^{1/2}}$$

- ley límite de Debye-Hückel (disoluciones muy diluidas):

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

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0,510 z_+ |z_-| (I_m/m^\circ)^{1/2}$$

## Equilibrio químico en disoluciones de electrolitos: producto iónico del agua



$$K_w^\circ = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

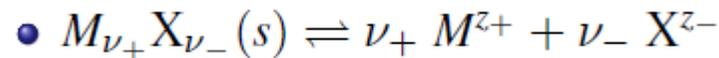
$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{x,\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}$$

- para disoluciones acuosas muy diluidas:

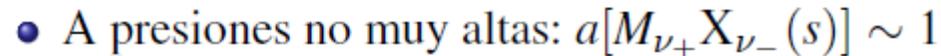
$$\lim_{x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1} a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\begin{aligned} K_w^\circ &= [\gamma_{m,\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{H}_3\text{O}^+}/m^\circ] [\gamma_{m,\text{OH}^-} m_{\text{OH}^-}/m^\circ] \\ &= \gamma_{\pm}^2 m_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{OH}^-}/(m^\circ)^2 \end{aligned}$$

## Producto de solubilidad



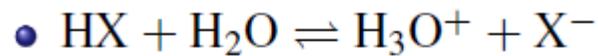
$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{(a_+)^{\nu_+} (a_-)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+} X_{\nu_-}(s)]} = \frac{(\gamma_+ m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (\gamma_- m_- / m^\circ)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+} X_{\nu_-}(s)]} \\ &= \frac{\gamma_\pm^\nu (m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-}}{a[M_{\nu_+} X_{\nu_-}(s)]} \end{aligned}$$



$$K_{ps} = \gamma_\pm^\nu (m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-}$$

- Si la sal es muy soluble, la fuerza iónica es grande y  $\gamma_\pm$  no se puede estimar bien. Además, en electrolitos que no sean 1:1, pueden formarse pares iónicos

## Equilibrio químico en disoluciones de electrolitos: ácidos débiles



$$\begin{aligned} K_a^\circ &= \frac{[\gamma_{m,\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{H}_3\text{O}^+}/m^\circ] [\gamma_{m,\text{X}^-} m_{\text{X}^-}/m^\circ]}{[\gamma_{m,\text{HX}} m_{\text{HX}}/m^\circ]} \\ &= \frac{\gamma_{\pm}^2 m_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{X}^-}}{\gamma_{m,\text{HX}} m_{\text{HX}} m^\circ} \simeq \frac{\gamma_{\pm}^2 m_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{X}^-}}{m_{\text{HX}} m^\circ} \end{aligned}$$

- Grado de disociación,  $\alpha$ :

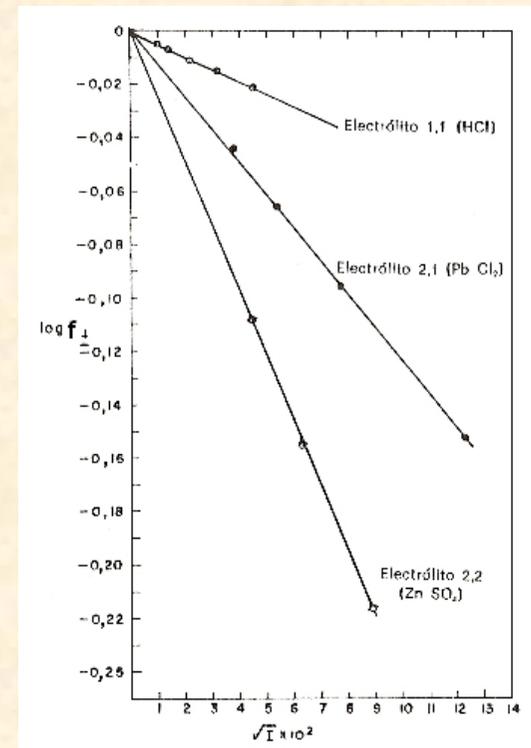
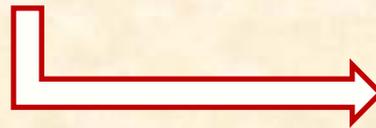
$$\begin{aligned} \alpha \equiv \frac{m_{\text{X}^-}}{m} &= \frac{m_{\text{X}^-}}{m_{\text{X}^-} + m_{\text{HX}}} = \frac{1}{1 + m_{\text{HX}}/m_{\text{X}^-}} \\ &= \frac{1}{1 + \gamma_{\pm}^2 m_{\text{H}_3\text{O}^+}/K_a} \end{aligned}$$

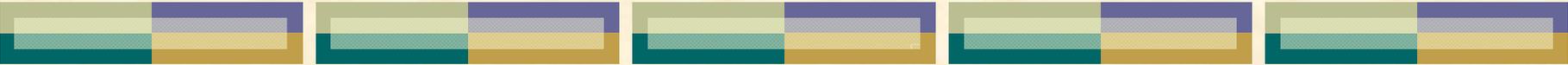
Para electrolitos **1:1**  $Z_+ = |Z_-| = 1$

$$I = \frac{1}{2} [C_{M^+} 1^2 + C_{A^-} (-1)^2] = C$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -AC^{1/2}$$

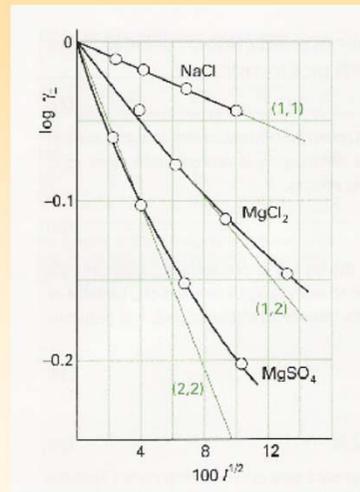
Ahora se puede calcular el valor del coeficiente de actividad iónico medio (teórico) para un electrolito MA y compararlo con su valor experimental para ver la bonanza de la teoría de Debye-Hückel.



- 
- La ecuación teórica aproximada indica que el logaritmo del coeficiente de actividad iónico medio debe decrecer linealmente en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica o en el caso de los electrolitos 1:1 raíz cuadrada de la concentración.
  - La pendiente no depende del electrolito ( NaCl, NaBr, KCl, CsF... ) sino únicamente de las cargas que posean los iones  $Z_+Z_-$ . La pendiente aumenta con la carga.
  - A dilución infinita, cuando las fuerzas interiónicas son despreciables,  $I \rightarrow 0$ ;  $\log \gamma_{\pm} \rightarrow 0$ ;  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$  la disolución del electrolito se comporta como una disolución ideal (no existen interacciones ion-ion ).
  - Si se toman los valores experimentales de  $\gamma_{\pm}$  a concentraciones extremadamente bajas de electrolito y se representa su logaritmo en función  $I^{1/2}$  se observa que:
    1. Son lineales.
    2. Se agrupan de acuerdo con el tipo de valencia del electrolito  $Z_+Z_-$ .
    3. Las pendientes calculadas por D-H tiene un acuerdo excelente con las experimentales, con un error del  $\pm 0,5\%$ .
- 

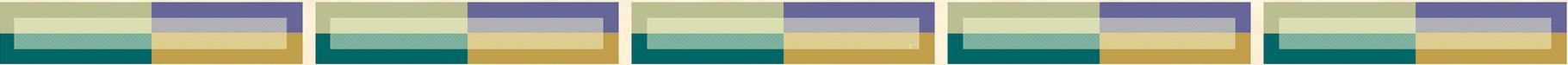
## Teoría de Debye- Hückel

### Ley límite de Debye-Hückel



$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I}$$

Sin embargo, si se examina la curva experimental a concentraciones más altas que a dilución extrema, no es una recta sino una curva. Además estas curvas dependen no solo de la valencia sino del tipo de electrolito. Por tanto la ley de Debye-Hückel es la tangente a la curva para  $c < 10^{-3}$  M para electrolitos 1:1 en disoluciones acuosas y se llama ley límite de Debye-Hückel.



## Teoría de Debye- Hückel

### Desviaciones

- MODELO: Cargas puntuales con volumen nulo. Los iones y sus capas de solvatación ocupan volumen finito: AUMENTO DE LAS INTERACCIONES REPULSIVAS DE LOS IONES EN UN ELECTROLITO RESPECTO A LAS PREDICHAS  $\Rightarrow$  AUMENTO DE LA ENERGIA DE DISOLUCION.
  - MODELO: Disolvente = medio dieléctrico sin estructura. ION RODEADO DE CAPA DE SOLVATACION.
  - APARECEN PARES IONICOS CUANDO CRECE LA CONCENTRACION.
  - LA SOLVATACION AUMENTA LA CONCENTRACION.
- 