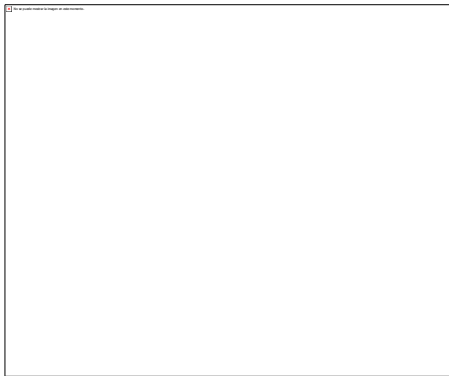


# Soluciones electrolíticas

**Electrolitos**  
Producen iones en solución,  
responsables de su conductividad  
eléctrica.

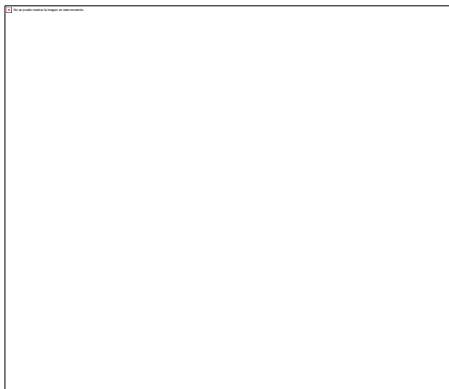
Débiles: baja conductividad ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (aq))

Fuertes: alta conductividad ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  (aq))



Los iones en solución son rodeados por “n” moléculas de solvente, enlazadas al ión por fuerzas electrostáticas.

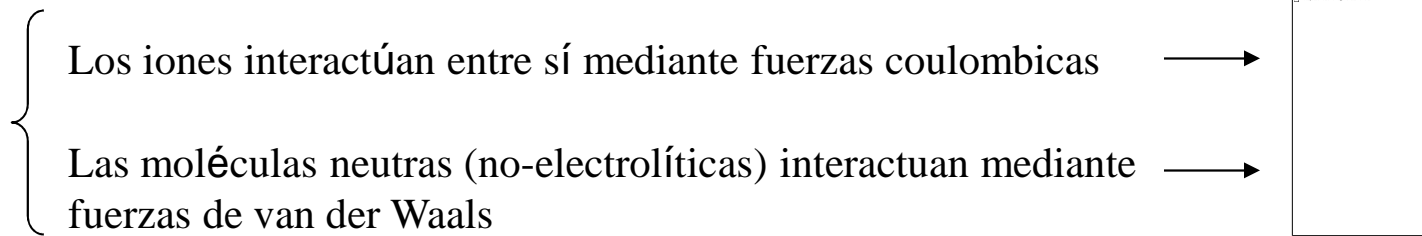
El ión se moviliza en solución junto con su “esfera de solvatación” (el radio hidrodinámico efectivo es el ión solvatado).



Si a energía potencial electrostática entre iones opuestamente cargados es mayor que la energía cinética térmica hay formación de pares iónicos



# Interacciones iónicas

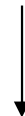
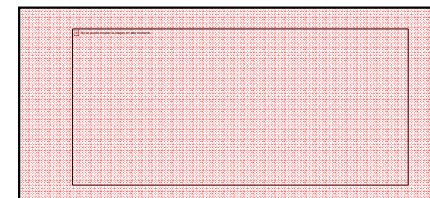


Las fuerzas de largo alcance entre iones en solución ocasionan desviaciones del comportamiento ideal → exigen el uso de coeficientes de actividad  $\gamma$

La disolución de un electrolito produce una cantidad de iones positivos y negativos en solución tal que se conserve la electroneutralidad de la solución:



La cantidad de iones positivos y negativos de una solución no pueden variarse independientemente para determinar su actividad:



Objetivo: Derivar una expresión para el potencial químico para electrolitos en solución en términos de cantidades experimentalmente cuantificables

# Notación

Considerando : Solvente no electrolítico A (eg. H<sub>2</sub>O) y un electrolito sencillo que produce dos tipos de iones ( Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>):

$z$  = cargas  
 $\nu$  = número de iones en fórmula química  
 $\mu$  = potenciales químicos  
 $\gamma$  = coeficientes de actividad

tipo electrolito	
NaCl	1:1
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2:1
NaSO <sub>4</sub>	1:2
BaSO <sub>4</sub>	2:2

## Pares iónicos

Los iones de cargas opuestas pueden asociarse en solución, creando “pares iónicos”. La formación de pares iónicos depende de la concentración, el solvente y el tipo de electrolito y reduce la conductividad pues reduce el número de iones en solución.

# Potencial químico de soluciones electrolíticas

Disolución de “n” moles de electrolito fuerte “i” de formula  $M_{v+}X_{v-}$  en “n<sub>A</sub>” moles de solvente A



Componente	Cantidades	Potencial químico	Coefficiente Actividad
Solvente A	$n_A$	$\mu_A$	$\gamma_A$
Anión $M^{z+}$	$n_+$	$\mu_+$	$\gamma_+$
Catión $X^{z-}$	$n_-$	$\mu_-$	$\gamma_-$
Pares iónicos $MX^{z_+ + z_-}$	$n_{IP}$	$\mu_{nip}$	$\gamma_{nip}$



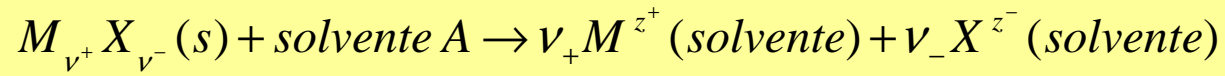
No se pueden determinar experimentalmente las contribuciones individuales de iones y cationes al comportamiento no ideal de la disolución

Se define el potencial químico del electrolito (en solución):



$n_i$  (el número de moles de electrolito) se puede variar independientemente

# Desarrollo para electrolitos fuertes



**Electrolitos fuertes:**

Solvente A

Cationes  $M^{z_+}$

Aniones  $X^{z_-}$

$MX^{z_+ + z_-}$

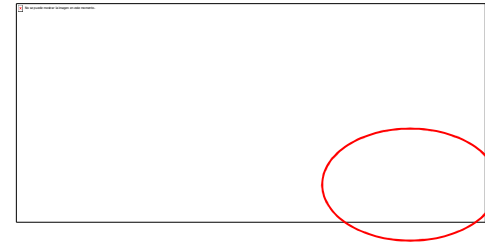
$n_A, \gamma_A$

$n_+, \gamma_+$

$n_-, \gamma_-$

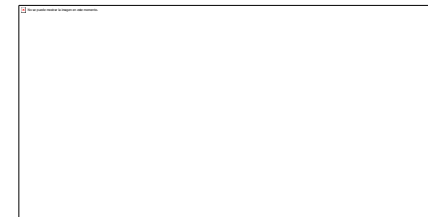
$n_{IP}, \gamma_{IP}$

Por definición, el potencial químico del catión sería:



No se puede variar el catión sin variar el anión (electroneutralidad) !

Se define el potencial químico del electrolito en solución como:



# Cual es la relación entre $\mu_+$ , $\mu_-$ y $\mu_i$ ?

De la definición de energía de Gibbs  
Considerando T y P constante:

$$dG = \cancel{-SdT} + \cancel{VdP} + \sum_i \mu_i dn_i$$

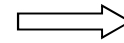
$\downarrow$                        $\downarrow$   
 0                          0

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_-$$

Si no se consideran los pares iónicos,  $n_+ = \nu_+ n_i$  y  $n_- = \nu_- n_i$

$$dG = \cancel{\mu_A} dn_A + \mu_+ \nu_+ dn_i + \nu_- \mu_- dn_i$$

$\downarrow$   
 0



$$\mu_i = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

Por ejemplo, para el cloruro cálcico:  $\mu(\text{CaCl}_2) = \mu(\text{Ca}^+, \text{aq}) + 2 \mu(\text{Cl}^-, \text{aq})$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_A = \mu_A^*(T,P) + RT \ln \gamma_{x,A} x_A \\ \mu_+ = \mu_+^0(T,P) + RT \ln \gamma_+ m/m^0 \\ \mu_- = \mu_-^0(T,P) + RT \ln \gamma_- m/m^0 \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} (\gamma_A \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 1) \\ \gamma_+^{\text{inf}} = \gamma_-^{\text{inf}} = 1 \end{array} \right.$$

## Potencial quimico iónico (sin pares iónicos)

$$\mu_i = \nu_+ [\mu_+^0 + RT \ln (\gamma_+ m_+ / m^0)] + \nu_- [\mu_-^0 + RT \ln (\gamma_- m_- / m^0)]$$

$$\mu_i = [\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0] + \nu_+ RT \ln (\gamma_+ m_+ / m^0) + \nu_- RT \ln (\gamma_- m_- / m^0)$$

$$\mu_i = [\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0] + RT \ln [(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} (m_+ / m^0)^{\nu_+} (m_- / m^0)^{\nu_-}]$$

$$\mu_i^0$$

$$(\gamma_{\pm})^{\nu}$$

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

$$\gamma_{\pm}^{\text{inf}} = 1$$

Si no hay asociación iónica:

$$m_+ = \nu_+ m_i, \quad m_- = \nu_- m_i$$

$$(m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} = (\nu_+ m_i)^{\nu_+} (\nu_- m_i)^{\nu_-}$$

$$(\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-} m_i^{\nu}$$

$$(\nu_{\pm} m_i)^{\nu}$$

Por lo tanto para electrolitos fuertes sin asociación iónica:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \nu RT \ln (\nu_{\pm} \gamma_{\pm} m_i / m_0)$$

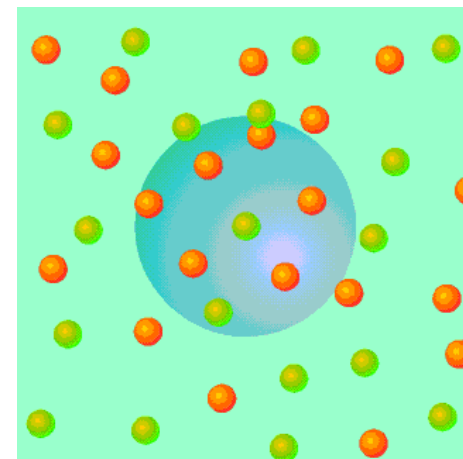
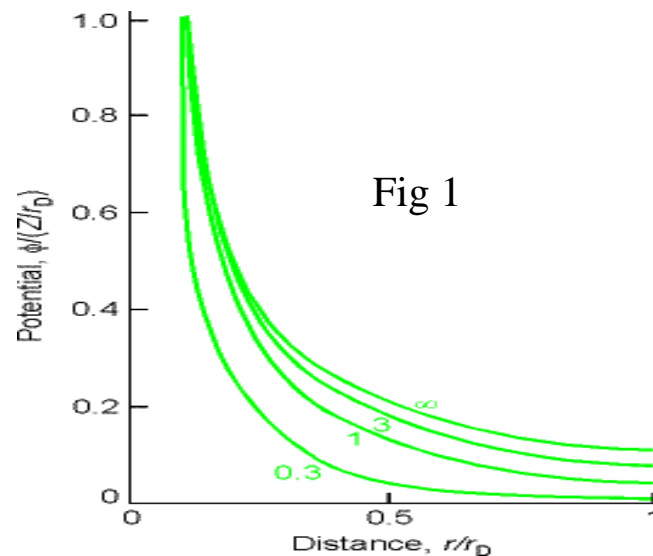
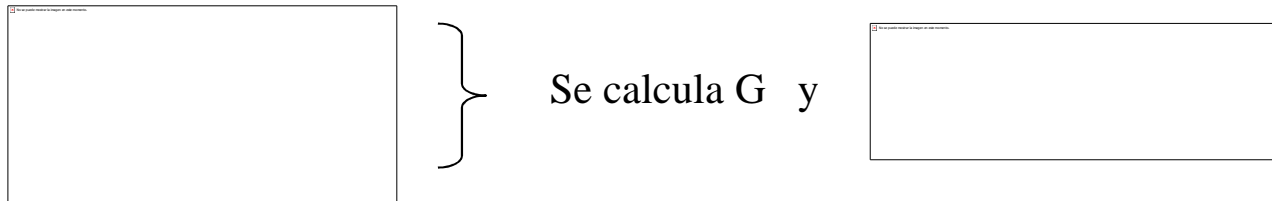
Para electrolitos,  $a_i = (\nu_{\pm} \gamma_{\pm} m_i / m_0)$

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

# Teoría de Debye-Huckel

Modelo muy simplificado de las soluciones electrolíticas diluidas

- Iones como esferas duras de diámetro  $a$  (catión = anión)
- El solvente es un medio homogéneo de constante dieléctrica  $\epsilon_s$
- Las desviaciones del comportamiento idealmente diluido se debe a interacciones coulombicas (Fig.1)
- Se estimó la distribución promedio de cargas alrededor de un ión (Fig. 2)
- Se calcula el trabajo eléctrico  $w_{el}$  de cargar el sistema iónico, inicialmente descargado





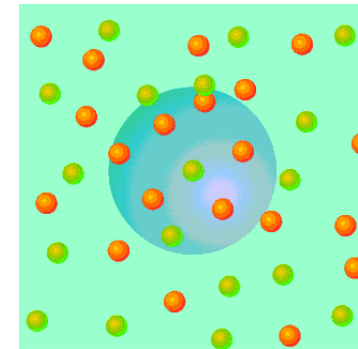
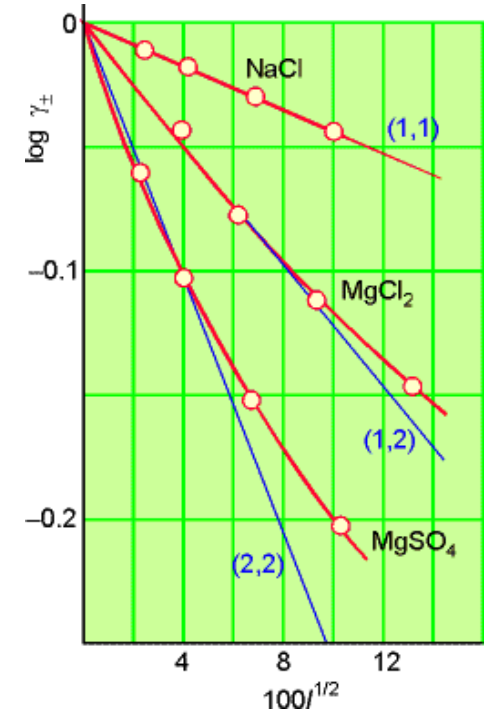
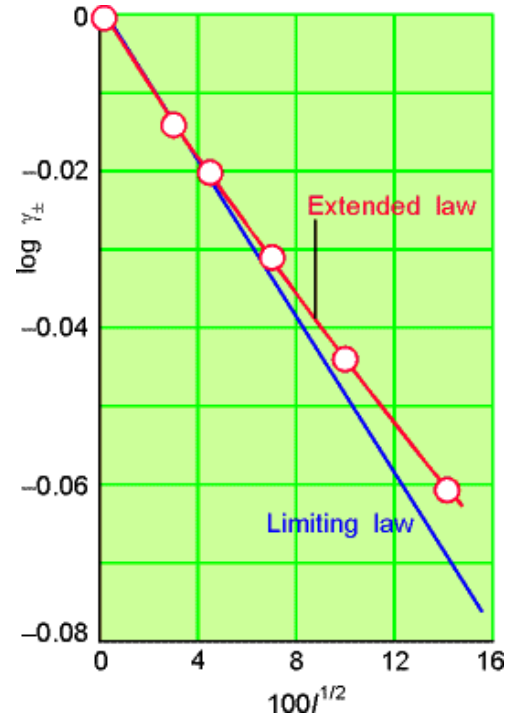
# Ecuación de Debye-Huckel, ley límite y ecuación de Davies

Fuerza iónica

Solución diluida acuosa (25<sup>0</sup> C)  
 $I_m \leq 0.1 \text{ mol / kg}$

Solución acuosa muy diluida (25<sup>0</sup> C).  
 $I_m \leq 0.01 \text{ mol / kg}$

Ley de Davies. Solución acuosa  
 $I_m > 0.1 \text{ m}$



## Coeficientes de actividad estequiométricos

