



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

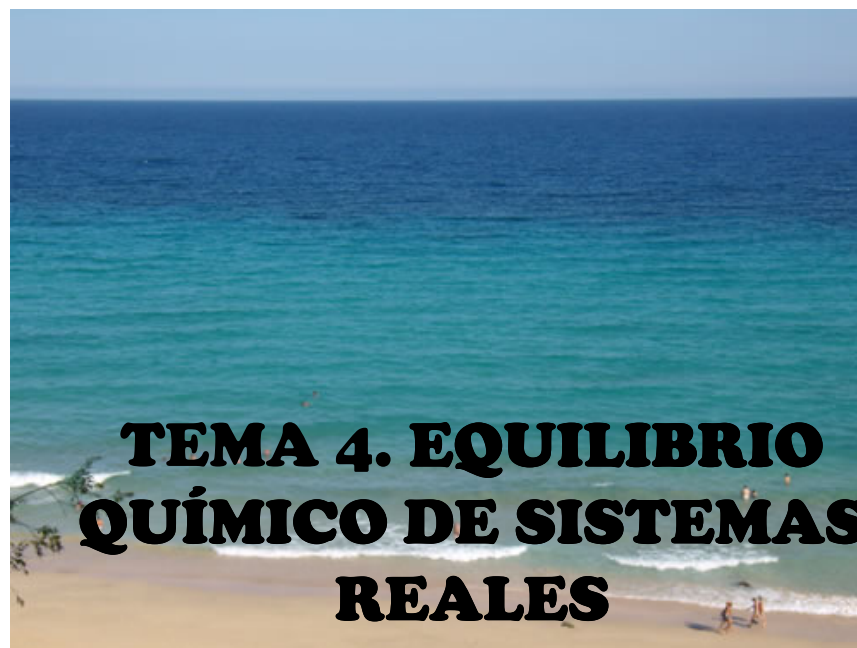


# EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA

Author: [Paolo Neo](#)

Public Domain

<http://www.public-domain-photos.com/travel/canary-islands/sea-1.htm>



Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física

## TEMA 4. EQUILIBRIO QUÍMICO DE SISTEMAS REALES

---

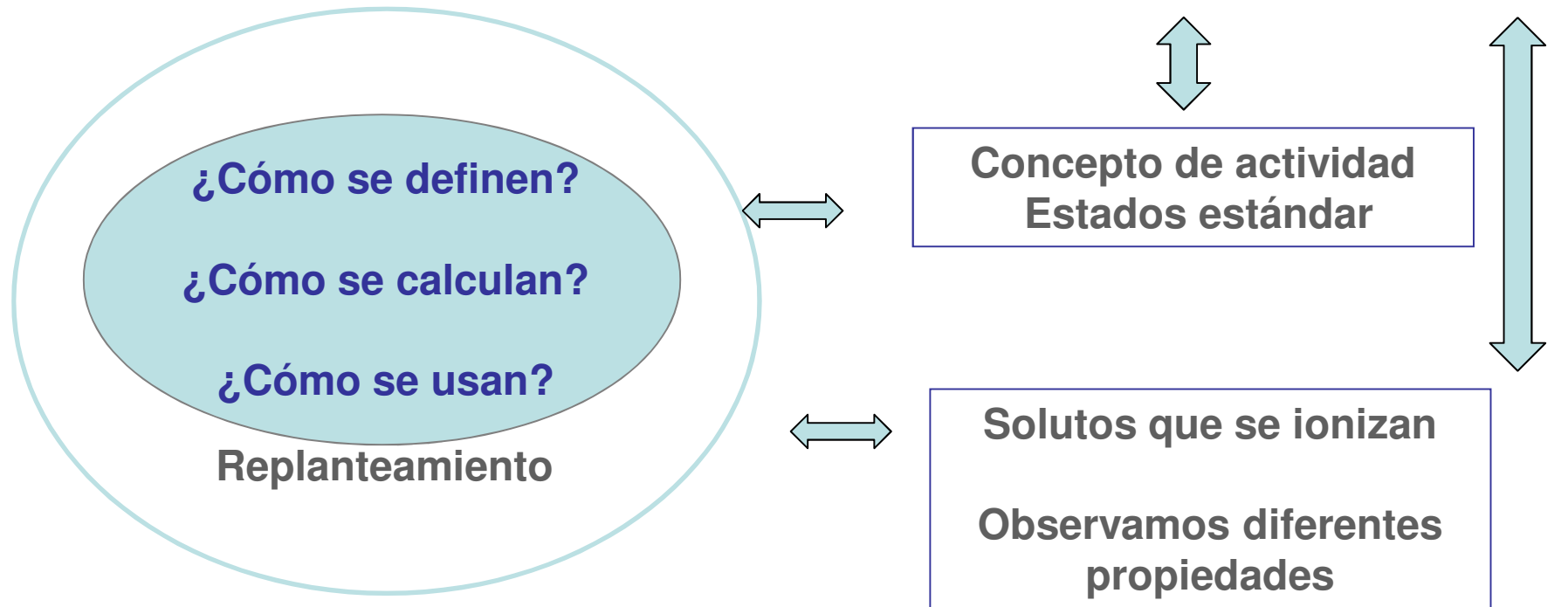
**La mayoría de los sistemas químicos y bioquímicos se encuentran en disolución**

las reacciones de **equilibrio químico** tienen importantes aplicaciones industriales, medioambientales, bioquímicas y geoquímicas.

Comprensión de estos procesos  $\rightleftharpoons$  ¿Cómo se aplica la termodinámica en ellos ?

**Estado altas densidades: líquido, disolución**

**Modelo sencillo: Disoluciones ideales**



Los equilibrios en disoluciones acuosas comúnmente involucran a especies iónicas, para las cuales la aproximación de la disolución diluida ideal no es adecuada.

**TEMA 4. EQUILIBRIO QUÍMICO DE SISTEMAS REALES**

## **1.- Equilibrio químico**

- 1.1. Condición de equilibrio material**
- 1.2. Condición de equilibrio químico**
- 1.3. Constantes de equilibrio**
- 1.4. Equilibrios heterogéneos**
- 1.5. Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio**

## **2.- Equilibrio en disoluciones de electrolitos**

- 2.1. Electrolitos**
- 2.2. Potenciales químicos en disoluciones de electrolitos**
- 2.3. Teoría de Debye-Hückel**
- 2.4. Equilibrio en disoluciones de electrolitos**

# 1. EQUILIBRIO QUÍMICO

---

- 1.1. Condición de equilibrio material**
- 1.2. Condición de equilibrio químico**
- 1.3. Constantes de equilibrio**
- 1.4. Equilibrios heterogéneos**
- 1.5. Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio**

## EQUILIBRIO QUÍMICO

### Equilibrio mecánico

Las fuerzas que actúan sobre el sistema están equilibradas con las de su interior.

### Equilibrio material

Las concentraciones de las especies químicas en las distintas FASES del sistema son ctes.

### Equilibrio térmico

Al estar separados por una pared diaterma no hay variación en las propiedades de ambos

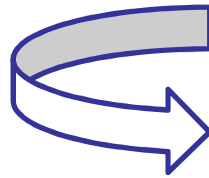
Equilibrio de fases

Equilibrio químico

$$dG = - S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} \mathbf{d}n_i^{\alpha} = 0$$

**Condición de equilibrio material aplicable al equilibrio de fases y al equilibrio químico**



Aplicarla al equilibrio químico

**EQUILIBRIO QUÍMICO**

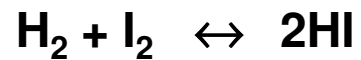
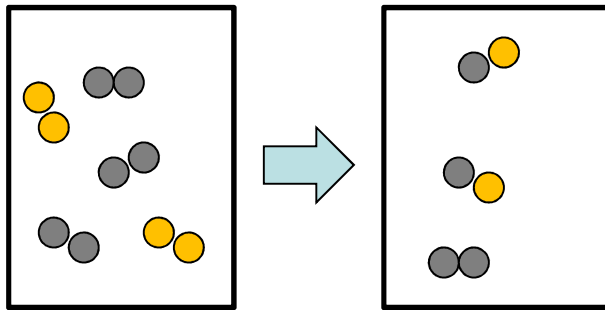
Adoptamos la convención :  $0 \rightarrow -aA_1 - bA_2 - \dots + eA_m + fA_{m+1} + \dots$

y llamamos  $v_1 \equiv -a, v_2 \equiv -b, \dots, v_m \equiv e, v_{m+1} \equiv f, \dots$

De tal forma que:  $0 \rightarrow v_1A_1 + v_2A_2 + \dots + v_mA_m + v_{m+1}A_{m+1} + \dots$

Reacción química  $0 \rightarrow \sum_i v_i A_i$   $\left\{ \begin{array}{ll} v_i < 0 & \text{reactivos} \\ v_i > 0 & \text{productos} \end{array} \right.$





$$0 \rightarrow \sum v_i A_i$$

Cambio de moles para cada sustancia:

$$\Delta n_i = n_i - n_{i,0} = v_i \xi$$

$n_{i,0}$  = moles iniciales

$\xi(x_i)$  = AVANCE/EXTENSIÓN DE REACCIÓN

Constante de proporcionalidad.  
Igual para cualquier especie de la reacción.  
Unidades de moles  
> 0 reacción de izda a dcha  
< 0 reacción de dcha a izda  
“¿Cuánta reacción ha ocurrido?”

**Condición de equilibrio material**

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = \sum_i \mu_i^{\alpha} \left( \sum_{\alpha} dn_i^{\alpha} \right) = \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$\mu_i$  igual en todas las fases

$dn_i = n^{\circ}$  moles de  $i$  presentes en el sistema

$\mu_i =$  potencial qco de  $i$  en todas las fases que contienen  $i$

Avance de reacción finito

$$\Delta n_i = n_i - n_{i,0} = \nu_i \xi$$

Avance de reacción infinitesimal

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Sustituyendo en la ec. de equilibrio material,

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad \Longrightarrow \quad \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\sum_i \mu_i \nu_i = 0}$$

Abstracto? En el equilibrio, los potenciales químicos de los productos compensan los de los reactivos

Condición de equilibrio de una reacción qca en un sistema cerrado

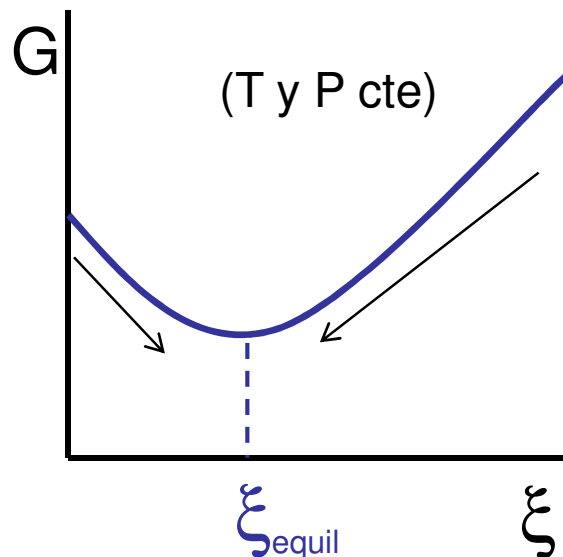
T y P ctes,

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \mu_i \nu_i$$

(T y P cte)

A P y T constantes, el sentido del cambio espontáneo es el sentido de la disminución de G.



Energía de Gibbs frente al avance de la reacción a T y P ctes.

En el mínimo de la curva no tendencia en ninguna dirección.

Los potenciales químicos varían a lo largo de la reacción hasta que G alcanza su valor mínimo y se cumple la condición de equilibrio.

En el caso de T y V constantes, la misma discusión pero con la función de Helmholtz, A.

En Equilibrio,  $\frac{dG}{d\xi} = 0$

**CONSTANTE EQUILIBRIO. EN SISTEMAS NO IDEALES.**

**Equilibrio químico:**  $\sum_i \nu_i \mu_{i,eq} = 0$

**Para sistemas no ideales:**  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

$$\underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ}_{\Delta G^\circ} + RT \sum_i \nu_i \ln a_{i,eq} = 0$$

Suma de ln  $\equiv$  ln del producto

$$\Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i} = 0$$

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

$$K^\circ = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$$

Cte. de equilibrio normal ó de actividades

$$K^{\circ} = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \quad \Leftrightarrow \quad K_x^{\circ} = \prod_i (\gamma_{\text{II},i} x_i)^{\nu_i}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta G_x^{\circ} = -RT \ln K_x^{\circ} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ}$$

Subíndice x  $\equiv$  usando escala de fracciones molares

Sin embargo, en disoluciones acuosas muchos datos están tabulados en la escala de molalidades  $\rightarrow$  subíndice m.

$$a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i / m^{\circ} \quad (\text{Todo } i \text{ excepto el disolvente})$$

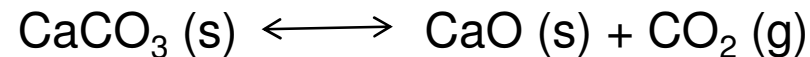
$$m^{\circ} = 1 \text{ mol / kg}$$

$$K_m^{\circ} = (\gamma_{x,A} x_A)^{\nu_A} \prod_{i \neq A} (\gamma_{m,i} m_i / m^{\circ})^{\nu_i}$$

(El dte. A conserva la escala de fracciones molares)

**EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS**

Aquéllos en los que las sustancias están en fases distintas



La situación de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido o líquido cuando estas sustancias están presentes.



$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^\circ$$

*Si puro*       $\mu - \mu^\circ = \mu^* (T, P) - \mu^* (T, P^\circ)$

$P^\circ = 1 \text{ bar}$     $T = T^a \text{ de la muestra}$



A la P normal de 1 bar, la actividad de un sólido o un líquido es 1

**A P distinto de P°**

*Si puro*  $d\mu = dG_m = -\bar{S}_m dT + V_m dP.$

*Si T cte*  $\mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T) = \int_{P^\circ}^P V_{m,i} dP'$

Por tanto:

$$\ln a_i = \frac{1}{RT} \int_{P^\circ}^P V_{m,i} dP' \quad \Longrightarrow \quad \ln a_i \approx (P - P^\circ) V_{m,i} / RT$$

*(Sólidos y líquidos  $V_m$  constante buena aproximación)*

**Si  $P$  se mantiene moderado, digamos por debajo de 20 bar, podemos aproximar razonablemente la actividad de la mayoría de los sólidos y líquidos puros a 1.**

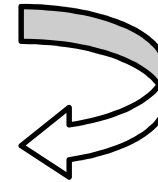
*Esta aproximación no es válida para una sustancia con un  $V_m$  grande, como un polímero.*

## VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

$$K_p^{\circ} = e^{-\Delta G^{\circ}/RT}$$

$$\Delta G^{\circ}(T) = \sum v_i \mu_i^{\circ}(T)$$

Cambiando la temperatura



Cambia la constante de equilibrio



$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\ln K^{\circ} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

Si  
 $\Delta H^{\circ} = cte$



# 2. Equilibrio en disoluciones de electrolitos

---

**2.1. Electrolitos**

**2.2. Potenciales químicos en disoluciones de electrolitos**

**2.3. Teoría de Debye-Hückel**

**2.4. Equilibrio en disoluciones de electrolitos**

**Los equilibrios en disolución más comúnmente estudiados son los equilibrios iónicos en disoluciones acuosas.**

Los equilibrios iónicos son importantes tanto en química inorgánica como en bioquímica.

En la mayoría de las **reacciones de importancia biológica**, al menos algunas de las especies que intervienen son iones. Algunos ejemplos son los fosfatos orgánicos (tales como el trifosfato de adenosina, ATP) y los aniones de ciertos ácidos (como el ácido cítrico), que intervienen en transformaciones metabólicas de energía; iones inorgánicos como  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  participan en muchas reacciones bioquímicas.

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

## Electrolito

Sustancia que produce iones en disolución



Disolución presenta conductividad eléctrica

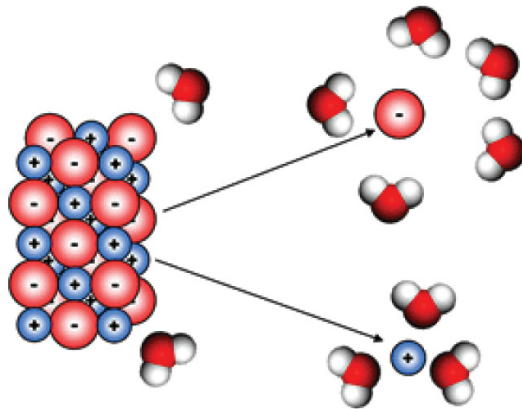
**Clasificación**  
(en un dte. dado)

**Electrolito fuerte:** totalmente disociado

Dte.  $\equiv$  agua  $\Rightarrow$  **NaCl, HCl, MgSO<sub>4</sub>**

**Electrolito débil:** No totalmente disociado

Dte.  $\equiv$  agua  $\Rightarrow$  **NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH**



## Clasificación



### estructura

**Electrolito verdadero:** formado por iones en estado puro

La mayoría de sales: NaCl, MgS, CuSO<sub>4</sub>

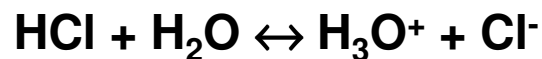
**Cuando disuelven en un disolvente iones se separan del cristal y quedan solvatados en dón.**



Cada ión rodeado por moléculas de dte. unidas a él por fuerzas electrostáticas.

**Electrolito potencial:** formado por moléculas sin carga en estado puro

**Cuando disuelve parte de él reacciona químicamente con el disolvente dando iones:**



¿ Qué tienen de especial las disoluciones de electrolitos?

Disoluciones de electrolitos

⇒ interacciones entre iones muy intensas, incluso en disoluciones diluidas



Desviación de idealidad



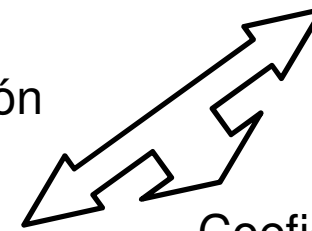
Imprescindible uso de los coeficientes de actividad



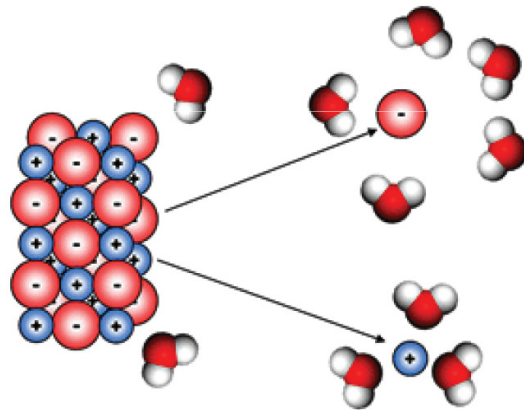
iones + y - juntos en disolución



~~Coeficientes de actividad por separado Experimentalmente???~~



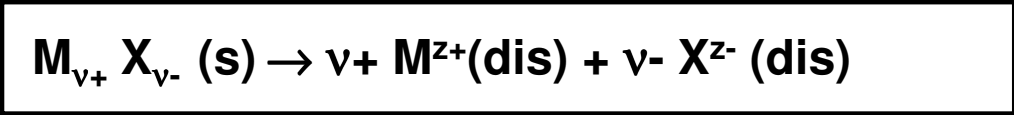
Coeficiente de actividad del electrolito ???



**Objetivo: obtener una expresión de  $\mu_i$  de una disolución de electrolito en función de magnitudes medibles experimentalmente.**

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Notación: Electrolito i:  $M_{v+} X_{v-}$



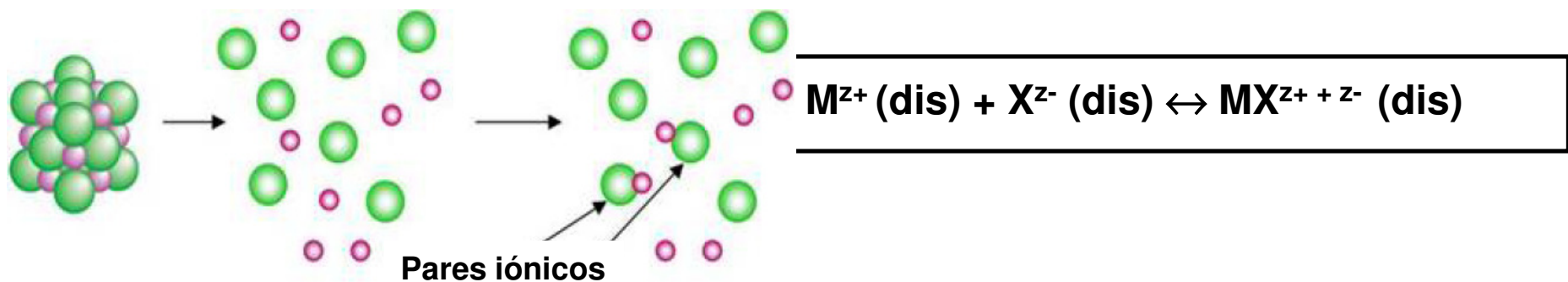
$z+$  y  $z-$   $\equiv$  cargas de los iones  
 $v+$  y  $v-$   $\equiv$  n<sup>o</sup> iones (números enteros)

Electrolito  $|z+| : |z-|$

Ejem.:  $K_2SO_4$   $\Rightarrow$  Electrolito 1 : 2

**Pares iónicos**

Asociación entre iones de carga opuesta  
 (excepto en electrolitos 1:1)

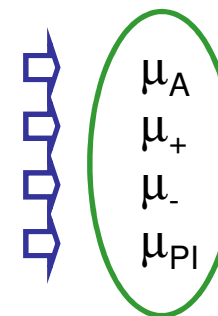


Ejem.:  $Ba(NO_3)_2$  en solución acuosa,  $Ba^{2+}(ac) + NO_3^- (ac) \leftrightarrow Ba NO_3^+ (ac)$

**POTENCIALES QUÍMICOS EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS (fuertes)**

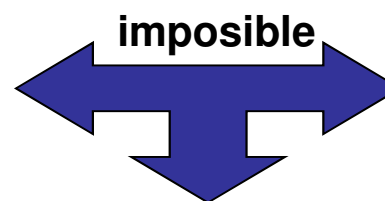
Disolución de  $n_i$  moles de electrolito en  $n_A$  moles de dte.

Especies en dón.:  
 dte. A,  $n_A$  moles  
 ión  $M^{z+}$ ,  $n_+$  moles  
 ión  $X^{z-}$ ,  $n_-$  moles  
 par iónico  $MX^{z+ + z-}$ ,  $n_{PI}$  moles



Por definición, 
$$\mu_+ = \left( \frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_{j \neq +}}$$

variar  $n_+$  manteniendo constantes el resto de especies.



Principio de neutralidad eléctrica

Difícil determinar experimentalmente  $\mu_+$  y  $\mu_-$ .



$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_A}$$

**Potencial químico del electrolito como un todo**

¿Cómo relacionar  $\mu_+$  y  $\mu_-$  con  $\mu_i$ ?

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- + \mu_{PI} dn_{PI}$$

Electrolito fuerte

$$\begin{cases} n_+ = v_+ n_i - n_{PI} \\ n_- = v_- n_i - n_{PI} \end{cases}$$

del electrolito  
formando par iónico

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_+(v_+ dn_i - dn_{PI}) + \mu_-(v_- dn_i - dn_{PI}) + \mu_{PI} dn_{PI}$$

Condición equilibrio formación de pares iónicos:

$$\mu_{PI} = \mu_+ + \mu_-$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + (\mu_+ v_+ + \mu_- v_-) dn_i$$

$$\left. \begin{aligned} dT = dP = dn_A = 0 \\ \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_A} \end{aligned} \right\}$$

$$\mu_i = \mu_+ v_+ + \mu_- v_-$$

Ejem.:  $\mu(\text{MgCl}_2, \text{ac}) = \mu(\text{Mg}^{2+}, \text{ac}) + 2\mu(\text{Cl}^-, \text{ac})$



## EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Normalmente,  $\mu_i$ ,  $\mu_+$  y  $\mu_-$ , en escala de molalidades

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

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

$\mu_+^\circ$  y  $\mu_-^\circ \equiv$  potenciales químicos normales de los iones  
 $\gamma_+$  y  $\gamma_- \equiv$  coef. actividad en escala molalidades  
 $m^\circ \equiv 1 \text{ mol/kg}$                        $\gamma_+^\infty = \gamma_-^\infty = 1$

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

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

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

Como  $\mu_+$  y  $\mu_-$  no se pueden medir experim.  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  tampoco.

$(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} \rightarrow$  Sí

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

**Coeficiente de actividad iónico medio del electrolito.**

**(escala de molalidades)**

Medible, útil, resumido

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

$$\mu_i = \underbrace{v_+ \mu_+^\circ + v_- \mu_-^\circ}_{\text{Potencial químico de estado normal del electrolito}} + \underbrace{RT \ln ((\gamma_+)^{v_+} (\gamma_-)^{v_-})}_{\text{Nº total iones en la fórmula}} (m_+ / m^\circ)^{v_+} (m_- / m^\circ)^{v_-}$$

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^\circ}_{\text{Potencial químico de estado normal del electrolito}} + RT \ln ((\gamma_\pm)^{\nu}) (m_+ / m^\circ)^{v_+} (m_- / m^\circ)^{v_-}$$

Nº total iones en la fórmula

Potencial químico de estado normal del electrolito

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln ((\gamma_\pm)^\nu (m_+ / m^\circ)^{v_+} (m_- / m^\circ)^{v_-})$$

$$\gamma_\pm^\infty = 1$$

$\mu_i, m_+$  y  $m_-$

Experimentalmente

Extrapolar a dilución infinita para calcular

$\mu_i^\circ$

$\gamma_\pm$

$$\mu_i = f(m_+, m_-)$$

¿  $(m_+, m_-) \leftrightarrow m_i$  ?

$$\mu_i = f(m_i)$$

$m_i \equiv$  molalidad estequiométrica del electrolito



## EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

$$(m_+, m_-) \leftrightarrow m_i$$

$$m_i = n_i / w_A$$

$n_i \equiv$  moles de electrolito  $i$   
 $w_A \equiv$  masa dte.

➤ Asociación iónica despreciable

$$\begin{aligned} m_+ &= v_+ m_i \\ m_- &= v_- m_i \end{aligned} \Rightarrow (m_+)^{v_+} (m_-)^{v_-} = (v_+ m_i)^{v_+} (v_- m_i)^{v_-} = (v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-} m_i^{v_+ + v_-} = (v_{\pm})^v m_i^v$$

$$(v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-} = (v_{\pm})^v$$

Sustituyendo en  $\mu_i$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln ((\gamma_{\pm})^v (m_+ / m^{\circ})^{v_+} (m_- / m^{\circ})^{v_-})$$

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

**Potencial químico para electrolitos fuertes sin pares iónicos**

➤ **Asociación iónica**

Electrolito i:  $M_{v_+} X_{v_-}$

$\alpha \equiv$  fracción de iones  $M^{z+}$  que no se asocian

$n^\circ$  moles de  $M^{z+}$   $n_+ = \alpha v_+ n_i$

$n^\circ$  moles del par iónico  $n_{IP} = v_+ n_i - n_+ = v_+ n_i - \alpha v_+ n_i = (1 - \alpha) v_+ n_i$

$n^\circ$  moles de  $X^{z-}$   $n_- = v_- n_i - n_{IP} = (v_- - (1 - \alpha) v_+) n_i$

$m_i = n_i / w_A$   $\rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} m_+ = \alpha v_+ m_i \\ m_- = (v_- - (1 - \alpha) v_+) m_i \end{array} \right.$

Sustituyendo en  $\mu_i$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln ((\gamma_\pm)^v (m_+ / m^\circ)^{v_+} (m_- / m^\circ)^{v_-})$$

$$(v_\pm)^v = (v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + vRT \ln (v_\pm \gamma_i m_i / m^\circ)$$

**Coefi. actividad estequiométrico**  
(escala de molalidades)

$$\gamma_i = \alpha^{v_+/v} (1 - (1 - \alpha)(v_+/v_-))^{v_-/v} \gamma_\pm$$

## TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL

Dedujeron expresiones teóricas para los coeficientes de actividad iónicos (en escala molalidades)  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$ .

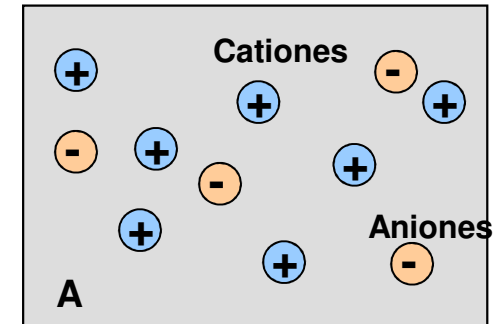
### Modelo

- Iones esferas rígidas de diámetro  $a$  y carga uniforme
- Iones  $+$  y  $-$  mismo tamaño
- Dte, medio sin estructura con cte. dieléctrica,  $\epsilon_{r,A}$

$$1/\epsilon_{r,A} = F_A / F$$

$F \equiv$  fuerza entre dos cargas en el vacío

$F_A \equiv$  fuerza entre las mismas cargas situadas en el dte.  $A$



- Disoluciones muy diluidas  $\rightarrow$  Suponer que las desviaciones principales del comportamiento ideal son debidas a fuerzas interiónicas culómbicas.

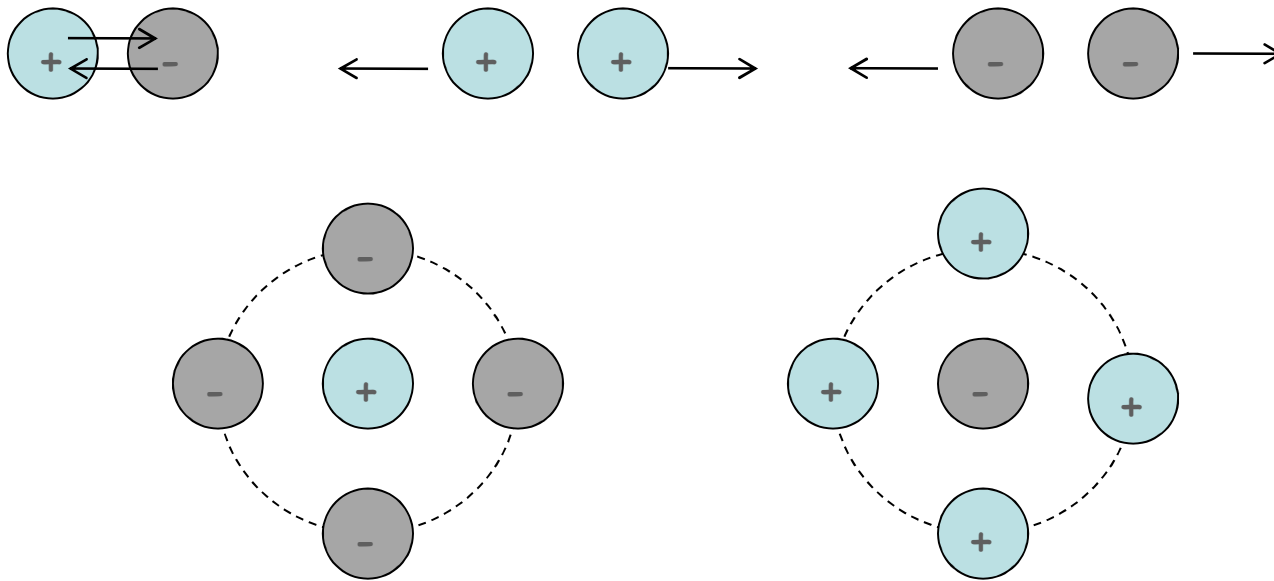
# EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

## IMAGEN FÍSICA

Iones de carga opuesta se atraen



Aniones tienden a estar rodeados de cationes y viceversa.



Distribución promedio de carga no nula alrededor de un ión  
Atmósfera iónica



Disolución eléctricamente neutra, pero cerca de cada ión un exceso de contraiones



## EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Los coeficientes de actividad expresan la desviación del comportamiento de la disolución ideal



Microscópicamente:  
Consecuencia de la interacción  
entre un ion y su atmósfera  
iónica



Cálculo de los coeficientes de actividad:  
El trabajo eléctrico que hay que realizar  
para cargar a un ion central dentro de la  
atmósfera iónica.

**Cálculo de los coeficientes de actividad:**

- Cálculo de la distribución de carga promedio alrededor de un ion (Distribución de Boltzman, mecánica estadística)



- Si a una disolución se le quitan las cargas puede convertirse en una disolución diluida ideal. Si poco a poco se le van añadiendo las cargas de electrolito a la disolución diluida ideal: disolución electrolito



**Punto de partida**

$$\mu_i (\text{ideal}) = \mu_i^\circ + RT \ln c_i$$

**Punto final**

$$\mu_i (\text{real}) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i$$

**En el proceso**

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i - RT \ln c_i = RT \ln \gamma_i = \nu RT \ln \gamma_{\pm}$$

La diferencia de energía entre la disolución final e inicial será el trabajo eléctrico necesario para cargar la disolución



Cálculo del trabajo eléctrico de este proceso de transporte de carga



# EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Cálculo de los coeficientes de actividad

$$vRTL \ln \gamma_{\pm} = w_{elk} \leftarrow dw_{el} = \Phi_{atmos} dq \leftarrow \Phi_i = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_{r,a} r} \exp(-r/r_D)$$

Resultados finales

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

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

$$C = (2\pi N_A \rho_A)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{r,A} K T} \right)^{3/2}$$

y

$$B = e \left( \frac{2 N_A \rho_A}{\epsilon_0 \epsilon_{r,A} K T} \right)^{1/2}$$

$N_A \equiv$  número de Avogadro

$\rho_A \equiv$  densidad del disolvente

$e \equiv$  carga del electrón

$\epsilon_0 \equiv$  permitividad del vacío =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$

$\epsilon_{r,A} \equiv$  permitividad del disolvente

$K \equiv$  constante de Boltzman =  $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

$a \equiv$  diámetro iónico promedio

$$I_m = (1/2) \sum_j z_j^2 m_j$$

Fuerza iónica  
escala molalidad

## EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Aunque la teoría de Debye-Hückel da un  $\gamma$  para cada ión,  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  no se pueden medir por separado



expresarlos en función de  $\gamma_{\pm}$

$$(\gamma_+)^{v_+} (\gamma_-)^{v_-} = (\gamma_{\pm})^{v_+ + v_-} \quad \Rightarrow \quad \ln \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-}{v_+ + v_-}$$

Neutralidad eléctrica  $\Rightarrow v_+ z_+ + v_- z_- = 0$



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

Bastante buena para  $I_m \leq 0,1$  mol/kg

En disoluciones muy diluidas,  $I_m$  es muy pequeña



Bastante buena para  $I_m \leq 0,01$  mol/kg

$$1 + B a I_m^{1/2} \approx 1$$



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

Ley límite de Debye-Huckel

## EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Para disoluciones acuosas muy diluidas a 25 °C,

$$\rho_A \equiv 997,05 \text{ kg/m}^3$$

$$\varepsilon_r \equiv 78,38$$

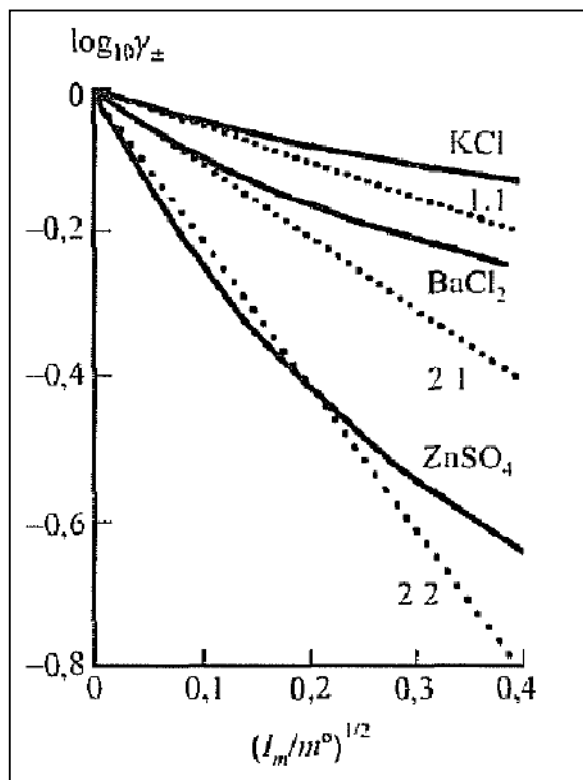
$$C \equiv 1,1744 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$$

$$B \equiv 3,284 \times 10^9 \text{ (kg/mol)}^{1/2}\text{m}^{-1}$$

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,510 z_+ |z_-| \frac{(I_m)^{1/2}}{1 + I_m^{1/2}}$$

**Ley de Debye-Hückel en disol. acuosas**

$$I < 0,1 \text{ mol/Kg}$$



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

**Ley límite en disol. acuosas**

$$I < 0,01 \text{ mol/Kg}$$

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Para disoluciones menos diluidas



Ecuación de Davis

Ajuste empírico

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \left( \frac{(I_m/m^{\circ})^{1/2}}{1 + (I_m/m^{\circ})^{1/2}} - 0,30 (I_m/m^{\circ}) \right)$$

*En agua a 25°C*

$I_m/m^{\circ}=0,1$  error típico 1,5 %

$I_m/m^{\circ}=0,5$  error típico 5-10 %

## EQUILIBRIO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Equilibrios iónicos en disoluciones acuosas



Muchos

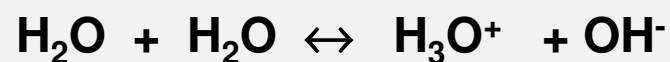


Equilibrios ácido-base

Equilibrios de solubilidad

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

ácido-base



(reacción ionización del agua)

$$K_w^\circ = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{OH}^-)}{(a(\text{H}_2\text{O}))^2} \quad \text{Cte. de equilibrio}$$

Estado normal del dte. = agua pura

para agua pura  $\Rightarrow a(\text{H}_2\text{O}) = 1$

para disoluciones acuosas  $\Rightarrow a(\text{H}_2\text{O}) = \gamma_x x(\text{H}_2\text{O})$

para disoluciones acuosas diluidas  $\Rightarrow x(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_x(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 1 \Rightarrow a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$

$$K_w^\circ = a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{OH}^-)$$

$$K_w^\circ = (\gamma(\text{H}_3\text{O}^+) m(\text{H}_3\text{O}^+) / m^\circ) \cdot (\gamma(\text{OH}^-) m(\text{OH}^-) / m^\circ)$$

( $\gamma$  en escala molalidades y  $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$ )

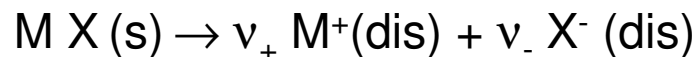
En la ionización del agua,  $v_+ = v_- = 1 \Rightarrow (\gamma_+)^{v_+} (\gamma_-)^{v_-} = (\gamma_\pm)^{v_+ + v_-} \Rightarrow \gamma_+ \gamma_- = (\gamma_\pm)^2$

Disolución acuosa diluida

$$K_w^\circ = (\gamma_\pm)^2 \frac{m(\text{H}_3\text{O}^+) m(\text{OH}^-)}{(m^\circ)^2}$$

## EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

PRECIPITACIÓN



- Se define el producto de solubilidad como:

$$K_s' = [M^+]^{v_+} [X^-]^{v_-}$$

$$[MX(s)] = 1$$

- El tratamiento termodinámico de este equilibrio la verdadera constante de equilibrio:**

$$K_s = a_+ a_- / a(s)$$

$$a(s) = 1$$

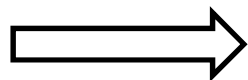
$$a_+ = c_+ \gamma_+$$

$$a_- = c_- \gamma_-$$

*NO formación de pares iónicos*

$$K_s = c_+^{v_+} (\gamma_+)^{v_+} c_-^{v_-} (\gamma_-)^{v_-} = K_s' (\gamma_{\pm})^{v}$$

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



$$K_s = K_s' (\gamma_{\pm})^v$$

Sólo es cierto en el caso de sales de infinitesimal solubilidad (diluida ideal) para las que :

$$\gamma_{\pm} \approx 1 \text{ y } K_s' \approx K_s$$