



ICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 9

Disoluciones de electrolitos

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
-- --
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Características generales de las disoluciones de electrolitos

Actividad iónica media. Coeficiente de actividad iónico

Medio. Molalidad iónica media

Potencial químico en disoluciones de electrolitos

Fuerza iónica

Ecuación de Debye-Hückel

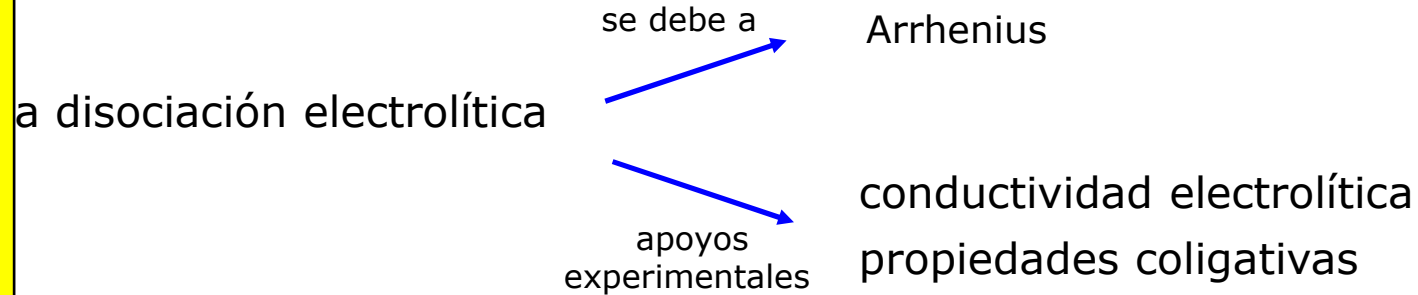
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

icas generales

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

o fuerte: si la disociación es total

o débil: si la disociación es parcial



imentales y calculados* de la presión osmótica de diferentes disoluciones:

sacarosa		KCl		BaCl ₂	
10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M
0,224	0,0224	0,224	0,0224	0,224	0,0224
0,224	0,0224	0,435	0,0442	0,612	0,0648
1,0	1,0	1,94	1,97	2,73	2,89

$\Pi_{\text{exp}}/\Pi_{\text{cal}} (\text{KCl}) \approx 2$

$\Pi_{\text{exp}}/\Pi_{\text{cal}} (\text{BaCl}_2) \approx 3$

Se cumple mejor cuanto más diluida sea la disolución

nt Hoff; T = 298 K



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



des coligativas de electrolitos: factor de van ´t Hoff, "i".

mero de moles (moléculas neutras o con carga eléctrica) que resultan
ociación de un mol de soluto.

$$\Delta T_c = iK_c m$$

$$\Delta T_e = iK_e m$$

$$\Pi = icRT$$

idad: número total de moles de todos los solutos, incluyendo los
es de las posibles disociaciones, por litro de disolución.

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

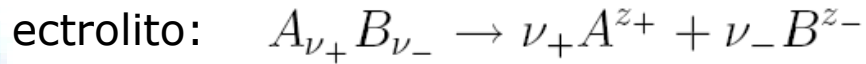
en electrolitos débiles en la disolución, es preciso conocer sus grados
ación para poder calcular la osmolaridad.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

ónica media. Coeficiente de actividad
o. Molalidad iónica media

s sencillo: "electrolitos fuertes"



"1": disolvente
"2": soluto

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

de un mol de electrolito da ν_+ moles de iones positivos y ν_- de iones negativos:

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

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

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

ma: no es posible medir coeficientes de actividad de iones aislados \Rightarrow
 e el potencial químico iónico medio, μ_{\pm} , del electrolito, como "el valor
 io aportado al potencial químico del electrolito, μ_2 , por cada uno de
 s presentes, con independencia de su naturaleza y signo"



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

**Química media. Coeficiente de actividad
o. Molalidad iónica media**

nos $v = v_+ + v_-$ (4) $\Rightarrow \mu_{\pm} = \mu_2 / v \Rightarrow \boxed{\mu_2 = v \mu_{\pm}}$ (5)

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

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

les químicos para electrolitos:

$\left. \begin{aligned} & \mu_2(T, P) + RT \ln a_2(m) \\ & \mu_{\pm}(T, P) + RT \ln a_{\pm}(m) \\ & \mu_+(T, P) + RT \ln a_+(m) \\ & \mu_-(T, P) + RT \ln a_-(m) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & a_{\pm} \equiv \text{actividad iónica media del electrolito} \\ & a_+ \text{ y } a_- \equiv \text{actividades iónicas individuales} \end{aligned}$

↑
escala de molalidades

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

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



ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ónica media. Coeficiente de actividad
o. Molalidad iónica media

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

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

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

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

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

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

idad está relacionada con la concentración a través del coeficiente de actividad iónica media por lo tanto:

- γ_{\pm} y m_{\pm} \equiv coeficiente de actividad iónico medio y molalidad iónica media
- γ_+ , γ_- , y m_+ , m_- , \equiv coeficientes de actividad iónicos y molalidades iónicas de los iones individuales



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVIÁ WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

ónica media. Coeficiente de actividad
o. Molalidad iónica media



ndo actividades en función de factores de actividad en $a_{\pm}^v = a_{+}^{v_{+}} a_{-}^{v_{-}}$ (8)

$$\gamma_{\pm}^v m_{\pm}^v = \gamma_{+}^{v_{+}} m_{+}^{v_{+}} \gamma_{-}^{v_{-}} m_{-}^{v_{-}}$$

que requiere:

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

alidad iónica se puede expresar en función de la molalidad del
o si se tiene en cuenta que: $m_{+} = v_{+} m$ y $m_{-} = v_{-} m$

yendo en la media geométrica de las molalidades:

$$m_{\pm} = (v_{+}^{v_{+}} v_{-}^{v_{-}})^{1/v} m$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

ción para el potencial químico del soluto en función de las
as iónicas medias, únicas que se pueden determinar con rigor, se
tener así:

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

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

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

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

$$\text{D: } v_{\pm}^{\nu} = v_+^{\nu} v_-^{\nu}$$

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

minable experimentalmente



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

ca

**aciones respecto al comportamiento ideal en una disolución
fundamentalmente a la concentración y a las interacciones
icas entre iones"**

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

concentraciones de los iones presentes en la disolución
(molalidad o molaridad)
cargas respectivas de los iones



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
-- --
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



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

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

sólo para disoluciones diluidas

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

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

Debye-Hückel: $\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I}$ hasta $I \approx 0,01 \text{ M}$.
($Ba\sqrt{I} \ll 1$)

cálculo de coeficientes de actividad de iones individuales:

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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70