

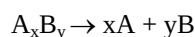
Tema 6.

Disolucións de electrólitos

Actividade e coeficiente de actividade

Ata agora non se discutiron os distintos métodos para a determinación de actividades, agás o método experimental baseado na medida das presións de vapor. Os distintos métodos que existen teñen unha particularidade en común; todos eles requiren a medida dunha propiedade ou o cambio dunha propiedade do sistema *global* en relación coa composición do sistema. Así, no caso dun soluto que se ioniza en disolución, obsérvase o efecto combinado de catións e anións. É imposible distinguir que porción do efecto observado é debido ós catións e cal ós anións. Somos incapaces, polo tanto, de obter experimentalmente as actividades individuais de catións e anións. Nembargantes, pódense definir actividades iónicas e relacionalas, a través dunha actividade media, coa actividade medida do soluto.

Consideremos o sal A_xB_y onde A é o catión e B o anión. Este sal disóciase en disolución totalmente de acordo coa seguinte ecuación estequiométrica.



Podemos definir a actividade iónica media en función da actividade observada de A_xB_y , a_i como:

$$(a_{\pm})^{(x+y)} = a_i \quad \text{Actividade iónica media}$$

$$(a_{\pm})^{(x+y)} = (a_+)^x (a_-)^y \quad \text{Media xeométrica}$$

A razón para esta media xeométrica entenderase despois da seguinte discusión.

Para un soluto que non sexa un electrólito o potencial químico na escala das molalidades ven dado por:

$$\mu_2(l) = \mu_{2,m}^{**}(l) + RT \ln a_{2,m}$$

É desexable manter a mesma relación entre μ_i e a_i para cada un dos ións dunha disolución de electrólito. Para o sal A_xB_y a disociación nos dá x catións de A e y anións B por cada molécula de sal. O potencial químico de cada un dos ións debería estar relacionado coas actividades mediante:

$$x\mu_+ = x\mu_+^{\bullet} + xRT \ln a_+ \quad (T=\text{cte})$$

$$y\mu_- = y\mu_-^{\bullet} + yRT \ln a_- \quad (T=\text{cte})$$

O potencial químico do soluto é a suma dos potenciais químicos dos ións:

$$\mu_i = x\mu_+ + y\mu_-$$

Substituíndo temos:

$$\mu_2 = x\mu_+^{\bullet} + xRT \ln a_+ + y\mu_-^{\bullet} + yRT \ln a_-$$

Agrupando os termos logarítmicos:

$$\mu_2 = x\mu_+^{\bullet} + y\mu_-^{\bullet} + RT \ln(a_+^x a_-^y)$$

Nesta ecuación a suma dos primeiros dous termos da dereita pódese definir como:

$$\mu_2^{**} = x\mu_+^{\bullet} + y\mu_-^{\bullet}$$

As actividades do termo logarítmico polo tanto teñen a seguinte relación coa actividade experimental e a actividade iónica media:

$$a_i = a_{\pm}^{(x+y)} = a_+^x a_-^y$$

a_+ e a_- representan as actividades dos ións positivos e negativos, respectivamente, e non se poden determinar experimentalmente.

Podemos tamén definir os coeficientes de actividades dos ións:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \quad \text{e} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}$$

onde m_+ e m_- son as molalidades dos catións e anións respectivamente.

Tamén

$$m_+ = xm \quad \text{e} \quad m_- = ym$$

onde m é a molalidade da disolución con respecto o electrólito A_xB_y .

O coeficiente de actividade iónica medio $\gamma_{\pm}$ pódese definir como:

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

Deste xeito temos relacionado as magnitudes medibles con magnitudes específicas de cada ión.

Teoría de Debye-Hückel

No caso das disolucións diluídas a teoría de Debye-Hückel proporciona unha expresión teórica axeitada para o cálculo dos coeficientes de actividade iónicos. A pesar das súas limitacións supuxo un avance no tratamento de disolucións diluídas de electrólitos fortes e é a base de tratamentos modernos mais complicados.

A idea de partida é supor que as desviacións da idealidade que amosan as disolucións electrolíticas teñen como única causa as interaccións electrostáticas entre ións.

Mediante un modelo estadístico-molecular Debye e Hückel atoparon que, a moi baixas concentracións, o logaritmo do coeficiente de actividade e proporcional a raíz cadrada da denominada *forza iónica* do medio, I , que se define do seguinte xeito:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

onde z_i e o número de carga dos ións en disolución e m_i a molalidade de cada un deles.

A expresión do coeficiente de actividade para a especie

iónica i é:

$$\ln \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

e para o coeficiente de actividade iónico medio dun electrólito $A_x B_y$:

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

onde A é unha constante que depende da temperatura e da natureza do disolvente, para a auga a 25°C vale $0,509 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$.

Estas expresións úsanse para o cálculo dos coeficientes de actividade de disolucións diluídas, xeralmente ata concentracións do orde de $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$. Pódese aumentar o intervalo de aplicabilidade se introducimos o termo $(1 + a B I^{1/2})^{-1}$ do seguinte xeito.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

onde a é un parámetro que representa a distancia mais pequena posible entre ións de carga distinta e B unha constante característica do disolvente, que para a auga a 25°C ten un valor de $3,284 \cdot 10^9 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$. Con esta modificación a concordancia cos resultados experimentais pódese estender ata 0.01 mol kg^{-1} .