

CAPÍTULO 3: TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

3 - 1. Soluciones de no electrolitos

Es muy común dividir el estudio de las propiedades termodinámicas de las soluciones según se trate de soluciones de electrolitos (aquellas que permiten la conducción de la corriente eléctrica con transporte de materia) o de soluciones de no electrolitos (aquellas que no permiten el pasaje de corriente eléctrica). Comenzaremos recordando algunos conceptos referidos a las soluciones para luego dedicarnos al estudio de las propiedades termodinámicas de las mismas.

Una solución es un sistema homogéneo formado por dos o más especies químicas. Las soluciones formadas por dos sustancias se llaman “binarias”, las formadas por tres, “ternarias”, etc. Las soluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. Generalmente el componente que se encuentra en mayor proporción se llama *solvente*, mientras que los demás se llaman *solutos*. Si bien esta diferenciación es artificiosa y carece de fundamento, es de práctica común hacerla y nosotros la respetaremos.

3 - 2. Ley de Raoult

Desde fines del siglo XVIII se sabía que al disolver un soluto no volátil en un líquido, la presión de vapor del líquido desciende. Los primeros estudios cuantitativos sobre este descenso fueron realizados por Berthollet en 1803 pero la relación cuantitativa entre dicho descenso y la concentración de soluto fue encontrada experimentalmente por François Marie Raoult en 1887.

Sea p^∇ la presión de vapor del solvente puro a una determinada temperatura y p la presión de vapor de una solución binaria que contiene n_1 moles de solvente y n_2 moles de soluto a la misma temperatura. Luego de múltiples experimentos Raoult encontró que

$$\frac{p^\nabla - p}{p^\nabla} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (3 - 1)$$

El primer miembro de la (3 - 1) es el descenso relativo de la presión de vapor, el segundo es la fracción molar del soluto en la solución (χ_2). De modo que la (3 - 1) se puede escribir

$$\frac{p^\nabla - p}{p^\nabla} = \chi_2 \quad (3 - 2)$$

Por ello la *Ley de Raoult* se expresa

El descenso relativo de la presión de vapor de una solución binaria es igual a la fracción molar del soluto.

La (3 - 2) se puede expresar

$$\frac{p}{p^\nabla} = 1 - \chi_2 \quad (3 - 3)$$

pero como la suma de las fracciones molares de una solución es igual a la unidad y la solución que consideramos es binaria, el segundo miembro de la (3 - 3) es la fracción molar del solvente, χ_1 , y podemos escribir

$$p = p^\nabla \chi_1 \quad (3 - 4)$$

Por ello la ley de Raoult se suele también enunciar:

La presión de vapor de una solución binaria es directamente proporcional a la fracción molar del solvente

Como se observa en la (3 - 4) la constante de proporcionalidad es la presión de vapor del solvente puro.

3 - 3. Soluciones ideales

Se define una *solución ideal* como aquella que se forma con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes. La teoría demuestra que tales soluciones cumplirían exactamente con la ley de Raoult a cualquier concentración. Además, en la formación de una solución ideal el efecto térmico es nulo, es decir,

la formación de una solución ideal no va acompañada de variación de entalpía.

Con rigor termodinámico debemos reemplazar en la (3 - 4) las presiones parciales por las respectivas fugacidades. Por lo tanto, para una solución binaria.

$$f = f^{\nabla} \chi_1 \quad (3 - 5)$$

En esta expresión, f es la fugacidad del solvente en la solución y f^{∇} es la fugacidad del solvente puro.

Para soluciones formadas por más de un constituyente

$$\frac{f_i^{\nabla} - f_i}{f_i^{\nabla}} = \chi_i \quad (3 - 6)$$

f_i es la fugacidad del componente i en la solución, χ_i su fracción molar en la misma y f_i^{∇} es la fugacidad del componente puro.

La expresión (3 - 6) se conoce como *forma idealizada* de la ley de Raoult

Sobre la base de lo expuesto hasta aquí podemos dar la siguiente definición

Llamamos solución ideal a aquella que cumpla con la forma idealizada de la ley de Raoult a cualquier concentración, a cualquier presión y a cualquier temperatura

En realidad, muy pocas soluciones se comportan como ideales. La mayoría de las soluciones de no electrolitos cumplen con buena aproximación la ley de Raoult cuando son diluidas.

3 - 4. Propiedades de las soluciones ideales

La variación de la fugacidad de una sustancia pura con la temperatura, a presión y composición constantes, viene dada por la ecuación

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{H^* - H}{RT^2} \quad (2 - 74)$$

Por lo tanto, para el componente puro i que va a formar una solución

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^{\nabla}}{\partial T} \right)_p = \frac{H_i^* - H_i^{\nabla}}{RT^2} \quad (3 - 7)$$

H_i^{∇} representa la entalpía molar del líquido puro a la presión p y H^* la entalpía molar del vapor en condiciones ideales, es decir, a baja presión. Cuando la misma sustancia se encuentra en solución

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{H_i^* - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (3 - 8)$$

Aquí, \bar{H}_i es la entalpía molar parcial del componente i en la solución líquida.

A partir de las ecuaciones (3 - 7) y (3 - 8) se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^{\nabla}}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{H_i^{\nabla} - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (3 - 9)$$

Esta expresión es válida para cualquier solución, cumpla o no con la ley de Raoult. Pero para una solución ideal, la ley de Raoult nos permite reemplazar f_i / f_i^{∇} por la fracción molar χ_i . Dado que la fracción molar de un constituyente de una solución de composición constante es independiente de la temperatura, resulta que, para una solución ideal,

$$H_i^{\nabla} = \bar{H}_i \quad (3 - 10)$$

Si la entalpía parcial molar de cualquier componente en una solución ideal es igual a la entalpía molar del mismo componente al estado puro, significa que *al formarse una solución ideal no hay efecto térmico alguno*.

En el Capítulo 2 hemos encontrado que

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{RT} \quad (2 - 75)$$

Haciendo un razonamiento similar al anterior, puede deducirse que

$$\left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^{\nabla}}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{\bar{V}_i - V_i^{\nabla}}{RT} \quad (3 - 11)$$

También en este caso, para una solución ideal, el numerador del primer miembro es igual a la fracción molar del componente i . Como la fracción molar de cual-

quier componente en una solución de composición constante es independiente de la presión, resulta que

$$\bar{V}_i = V_i^\nabla$$

es decir, el volumen parcial molar de cualquier componente de una solución ideal es igual al volumen molar del componente puro. De aquí deducimos que *las soluciones ideales se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes*.

3 - 5. La ecuación de Duhem - Margules

En la Sección 2 -2 del Capítulo 2 hemos visto que, para un sistema de composición constante que evoluciona a presión y la temperatura constantes

$$n_A d\bar{F}_A + n_B d\bar{F}_B + \dots + n_I d\bar{F}_I + \dots = \sum n_i d\bar{F}_i = 0$$

donde \bar{F}_i es una propiedad parcial molar cualquiera. Para el caso de que la propiedad parcial molar sea el potencial químico, la expresión anterior toma la forma

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (3 - 12)$$

En particular, si se trata de una solución binaria de composición constante que evoluciona a presión y temperatura constantes

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (3 - 13)$$

dividiendo ambos miembros por $n_1 + n_2$

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = 0$$

o, lo que es lo mismo

$$\chi_1 d\mu_1 + \chi_2 d\mu_2 = 0 \quad (3 - 14)$$

El potencial químico de cualquier constituyente en una solución depende de la presión total, de la temperatura y de la composición. De modo que para un cambio infinitesimal de composición a presión y temperatura constante, para cualquier constituyente i se puede escribir

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \chi_i} \right)_{p,T} d\chi_i$$

y la (3 -14) toma la forma

$$\chi_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1} \right)_{p,T} d\chi_1 + \chi_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \chi_2} \right)_{p,T} d\chi_2 = 0 \quad (3 - 15)$$

y

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} d\chi_1 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} d\chi_2 = 0 \quad (3 - 16)$$

Dado que la suma de las fracciones molares de todos los constituyentes es igual a la unidad, resulta, para este sistema binario

$$d\chi_1 + d\chi_2 = 0$$

o, lo que es lo mismo

$$d\chi_1 = -d\chi_2$$

lo que permite transformar la (3 - 16) en

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} = 0 \quad (3 - 17)$$

La ecuación (3 - 17) es otra forma de expresar la ecuación de Gibbs - Duhem.

En la Sección 2 - 29 del Capítulo 2, hemos visto que en un sistema en equilibrio el potencial químico de un constituyente debe tener el mismo valor en todas las fases. Por lo tanto, para todas las fases será válida la expresión

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (2 - 85)$$

donde f_i es tanto la fugacidad del componente en la fase líquida como en la fase vapor con la que está en equilibrio a la temperatura constante T y μ_i^* es una constante característica de la sustancia. Por lo tanto, para una transformación infinitesimal a temperatura constante,

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (3 - 18)$$

Reemplazando este valor en la (3 - 17)

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln \chi_1}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln \chi_2}\right)_{p,T} \quad (3 - 19)$$

La ecuación (3 - 19) se conoce como *ecuación de Duhem - Margules* y fue encontrada experimentalmente por P. Duhem (1886) y M. Margules (1895). Esta ecuación se basa exclusivamente en consideraciones termodinámicas y es aplicable a *cualquier* solución líquida de dos componentes con independencia de si la solución es ideal o de si la fase vapor se comporta o no como gas ideal.

Cuando se puede considerar que el vapor se comporta como gas ideal, se recurre a una forma aproximada de la ecuación de Duhem - Margules en la que se reemplazan las fugacidades de los componentes por las respectivas presiones parciales en el vapor. Esta expresión aproximada es

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln \chi_1}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln \chi_2}\right)_{p,T} \quad (3 - 20)$$

3 - 6. Aplicación de la ley de Raoult a los componentes de una solución ideal

La ecuación de Duhem - Margules permite determinar que si la ley de Raoult es aplicable a un componente de una solución binaria es aplicable también al otro. Si, por ejemplo, es válida para el componente 1

$$f_1 = f_1^\nabla \chi_1$$

Siendo f_1^∇ una constante para una presión total y temperatura dadas

$$d \ln f_1 = d \ln \chi_1$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln \chi_1}\right)_{p,T} = 1 \quad (3 - 21)$$

Comparando la (3 - 21) con la (3 - 19) se encuentra

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln \chi_2}\right)_{p,T} = 1 \quad (3 - 22)$$

cuya integración nos lleva a

$$f_2 = f_2^\nabla \chi_2$$

ya que f_2 se hace igual a f_2^∇ cuando la fracción molar χ_2 es igual a la unidad. Por lo tanto

Si la ley de Raoult es aplicable a un constituyente de una solución binaria líquida a cualquier composición, es también aplicable al otro

3 - 7. Curvas de presión de vapor

Consideremos una solución binaria líquida. Si bien el desarrollo termodinámico exige que la Ley de Raoult se exprese en función de las fugacidades, resulta mucho más práctico expresarla en función de las presiones parciales. Para presiones de vapor no muy elevadas no hay demasiadas diferencias entre las presiones parciales y las fugacidades y la ley de Raoult se puede escribir

$$p_1 = \chi_1 p_1^\nabla \text{ y } p_2 = \chi_2 p_2^\nabla$$

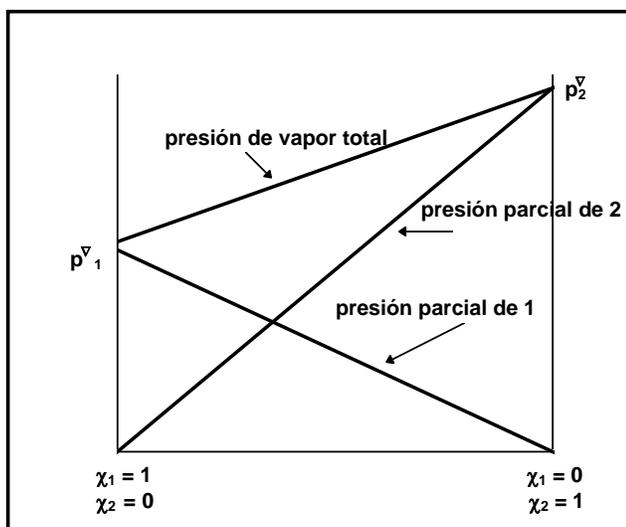


Figura 3 - 1. Curvas de presión de vapor de los componentes de una solución binaria líquida ideal

Al representar gráficamente la presión parcial de cada constituyente en función de su fracción molar en la fase líquida, se debe obtener una recta que pase por el origen de coordenadas. Así se obtienen curvas como la de la Figura 3 - 1.

De acuerdo con la ley de Dalton de la suma de las presiones parciales de una mezcla gaseosa ideal, la presión total del vapor (p) será la suma de las presiones parciales.

$$p = \chi_1 p_1^\nabla + \chi_2 p_2^\nabla$$

y, como la suma de las fracciones molares es igual a la unidad

$$\begin{aligned} p &= \chi_1 p_1^\nabla + (1 - \chi_1) p_2^\nabla \\ &= p_2^\nabla + \chi_1 (p_1^\nabla - p_2^\nabla) \end{aligned} \quad (3 - 23)$$

Es decir, la presión de vapor total es una función lineal de la fracción molar de cada constituyente en la fase líquida.

3 - 8. Constitución de las fases líquida y vapor en el equilibrio

Si para la fase vapor es aplicable la ley de Raoult, se puede calcular fácilmente su composición en el equilibrio con la fase líquida, ya que la fracción molar de cada constituyente es proporcional a su presión parcial. Si llamamos χ_{v1} a la fracción molar del solvente en la fase vapor y χ_{v2} a la fracción molar del soluto en la misma fase y suponiendo que el vapor se comporta como ideal y que es aplicable la ley de Raoult

$$\frac{\chi_{v1}}{\chi_{v2}} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{\chi_1 p_1^\nabla}{\chi_2 p_2^\nabla} \quad (3 - 24)$$

si se expresa la (3 - 24) en función de las fracciones molares del solvente en ambas fases y combinando el resultado con la (3 - 23) se puede expresar la presión total del vapor en función de la fracción molar del solvente en la fase vapor. Se llega a la siguiente ecuación

$$p = \frac{p_1^\nabla p_2^\nabla}{p_1^\nabla - \chi_{v1} (p_1^\nabla - p_2^\nabla)} \quad (3 - 25)$$

que muestra que la presión total del vapor *no es una función lineal* de la fracción molar del solvente en el vapor.

La representación gráfica de las expresiones (3 - 23) y (3 - 25) permite determinar rápidamente la composición de la fase vapor en equilibrio con una fase líquida de composición dada a una determinada temperatura. En el gráfico de la Figura 3 - 2 la recta punteada representa la presión de vapor de la solución en función de la fracción molar del solvente en la fase líquida y la curva de trazo continuo representa la presión de vapor de la solución en función de la fracción molar del solvente en el vapor. Cuando la presión de vapor de la solución toma un valor p los puntos A y B representan las composiciones del líquido y el vapor, respectivamente, en el equilibrio.

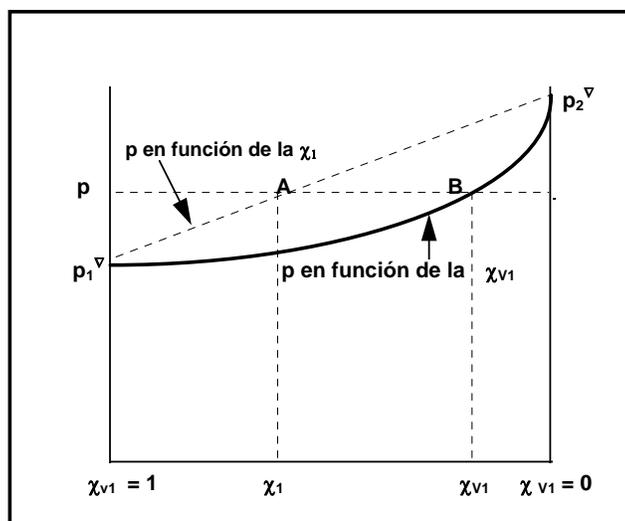


Figura 3 - 2. Curvas de presión de vapor de los componentes de una solución binaria líquida ideal

EJEMPLO 3- 1. Las presiones de vapor del benceno y del tolueno, puros, a 30 °C son 118,2 y 36,7 torr respectivamente. Las sustancias tienen una estructura química tan parecida que las mezclas de ambas son prácticamente ideales, ¿qué composición en peso tiene una solución líquida cuya presión de vapor a 30 °C es de 80,0 torr?

Solución: Utilizaremos el subíndice 1 para el benceno. La presión de vapor de la mezcla líquida es

$$p = \chi_1 p_1^\vee + (1 - \chi_1) p_2^\vee = 118,2 \chi_1 + 36,7(1 - \chi_1) = 80,0$$

de donde se deduce que

$$c_1 = 0,53$$

A partir del conocimiento de la fracción molar, y sabiendo que las masas moleculares relativas del benceno y del tolueno son 78 y 92, podemos calcular el porcentaje en peso del benceno. Si llamamos w_1 a este porcentaje

$$w_1 = 100 \chi_1 M_1 / (\chi_1 M_1 + \chi_2 M_2) = 0,53 \times 78 / (0,53 \times 78 + 0,47 \times 92) = 49 \%$$

3 - 9. Variación de la composición de una solución ideal con la temperatura

Al variar la temperatura, se modifican las composiciones de equilibrio de las fases líquida y vapor. Dado que en el equilibrio las fugacidades de cada componente i en ambas fases debe ser la misma, para un cambio infinitesimal en la temperatura producirá una variación df_i en la fugacidad del componente i en la fase líquida que será igual a la variación df_{vi} de ese mismo componente en la fase vapor. Si

$$df_i - df_{vi} = 0$$

entonces

$$d \ln f_i = d \ln f_{vi}$$

Como al mismo tiempo habrá una transferencia de dn_i moles de la fase líquida a la fase vapor en esta última aumentará en dn_{vi} la masa de ese componente. Esto trae aparejado una variación en las fracciones molares que podemos representar

$$d\chi_i = d\chi_{vi}$$

Siendo la fugacidad y la fracción molar funciones de estado podemos escribir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial T} \right)_{p, \chi_{vi}} dT + \left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial \chi_{vi}} \right)_{p, T} d\chi_{vi} &= \\ &= \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p, \chi_i} dT + \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \chi_i} \right)_{p, T} d\chi_i \end{aligned} \quad (3 - 26)$$

En la Sección 2 - 26 del Capítulo 2, hemos visto que la variación de la fugacidad de la fase gaseosa con la temperatura, a composición constante, viene dada por

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{H^* - H}{RT^2} \quad (2 - 74)$$

y en la Sección 2 - 27 del mismo Capítulo comentamos que la variación de fugacidad de la fase líquida viene dada por una ecuación similar. Esto nos permite reescribir la (3 - 26)

$$\left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial \chi_{vi}} \right)_{p, T} d\chi_{vi} - \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \chi_i} \right)_{p, T} d\chi_i = \frac{\bar{H}_{vi} - \bar{H}_i}{RT^2} dT \quad (3 - 27)$$

\bar{H}_{vi} y \bar{H}_i son las entalpías molares parciales del componente i en las respectivas fases.

La ecuación (3 - 27) es aplicable a cualquier sistema líquido - vapor en equilibrio, independientemente de que el vapor o el líquido se comporten idealmente. Si la fase vapor se comporta en forma ideal, la fugacidad de cada componente (y por lo tanto su presión parcial), a una determinada presión y temperatura, es proporcional a su fracción molar y

$$\left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial \chi_{vi}} \right)_{p, T} = \frac{1}{\chi_{vi}}$$

Análogamente, a partir de la (3 - 6)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \chi_i} \right)_{p, T} = \frac{1}{\chi_i}$$

de modo que, para una solución ideal, la (3 - 27) toma la forma

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_{vi} / \chi_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{H}_{vi} - \bar{H}_i}{RT^2} = \frac{H_{vi}^M - H_i^M}{RT^2} = \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (3 - 28)$$

en la que se han sustituido las entalpías molares parciales por las entalpías molares ya que la solución es ideal y el numerador del último término es la entalpía molar de vaporización del componente 1 a la temperatura T y a la presión p .

La experiencia muestra que muchas soluciones diluidas se comportan como ideales. Para soluciones concentradas las desviaciones del comportamiento ideal suelen ser tanto mayores cuanto mayores son las concentraciones de los solutos disueltos. Sin embargo, cuando las sustancias que forman la solución tienen estructura química muy similar la ley de Raoult se cumple con bastante aproximación. Estos casos corresponden a sustancias orgánicas de la misma serie homóloga, como pueden ser mezclas de alcoholes metílico y etílico, benceno y tolueno, acetona y metilacetona, octano e isooctano, etc. En estos casos se suele dar que la variación de entalpía de mezcla es prácticamente nula y que los volúmenes son aditivos.

En el caso de soluciones líquidas el conocimiento de sus propiedades permite estimar las condiciones apropiadas para la separación de los componentes.

Se llama *volatilidad* de un componente i en una solución (k_i) a la relación entre las fracciones molares de ese componente en las fases vapor y líquida cuando el sistema se encuentra en equilibrio. La *volatilidad relativa* (k_{ij}) de un componente i respecto de otro j es el cociente de las volatilidades de los constituyentes i y j .

Cuanto mayor sea la volatilidad relativa de un componente respecto de otro tanto mayor será su fracción molar (y, por lo tanto, su concentración) en la fase vapor. Por esto, cuando en la industria se quieren separar estos constituyentes se debe operar en las condiciones para las cuales la volatilidad relativa del componente más volátil sea máxima.

Consideremos el caso de una solución líquida formada por dos constituyentes volátiles. El sistema tiene entonces 2 fases, la líquida y la vapor y dos componentes. De acuerdo con la regla de las fases dada en el Capítulo 2, Sección 2 - 21

$$F = C - P + 2 \quad (2 - 49)$$

donde el número de variables de estado, F , necesarios para determinar el estado del sistema será 2 ya que el número de componentes (C) es 2 y el número de fases (P) también es 2. Si fijamos la composición, sólo se requiere establecer o la presión o la temperatura. Veamos como influye la temperatura en el estado de un sistema bifásico de dos componentes en equilibrio que se comporta siguiendo a la ley de Raoult.

Utilizaremos el subíndice i para el componente más volátil y el subíndice j para el menos volátil. La volatilidad relativa será

$$k_{ij} = \frac{\chi_i p_i^\nabla \chi_j}{\chi_i \chi_j p_j^\nabla} = \frac{p_i^\nabla}{p_j^\nabla}$$

Por lo tanto, la volatilidad relativa solo depende de las respectivas presiones de vapor de los componentes puros y como éstas solo dependen de la temperatura, la volatilidad relativa depende únicamente de la temperatura. Recordando que

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{H^{M*} - H^M}{RT^2} \quad (2 - 74)$$

y que mediante la aproximación al comportamiento ideal podemos escribir

$$\frac{f_i^\nabla}{f_j^\nabla} = \frac{p_i^\nabla}{p_j^\nabla}$$

tendremos que

$$\frac{d \ln(p_i^\nabla / p_j^\nabla)}{dT} = \frac{d \ln k_{ij}}{dT} = \frac{(\Delta \bar{H}_{vi} - \Delta \bar{H}_{vj})}{RT^2}$$

donde $\Delta \bar{H}_{vi}$ es la variación de entalpía que acompaña a la vaporización de un mol del componente i desde la solución y $\Delta \bar{H}_{vj}$ es la variación de entalpía que acompaña a la vaporización de un mol del componente j desde la solución, es decir, son las entalpías molares parciales de vaporización de los respectivos componentes.

De acuerdo con la Regla de Trouton, comentada en la Sección 2 - 17 del Capítulo 2, el componente de menor punto de ebullición - que es el más volátil - tendrá menor calor molar de vaporización. Por lo tanto la entalpía molar parcial del componente i es menor que la correspondiente al componente j . Esto hace que

el último miembro de la ecuación anterior sea negativo. Esto significa que la volatilidad relativa disminuye al aumentar la temperatura. Por ello, para favorecer la separación de dos componentes por destilación se debe trabajar a bajas temperaturas o sea a presiones bajas.

3 - 10. Solubilidad de gases en líquidos. Ley de Henry

Cuando se disuelve una sustancia gaseosa en un líquido forma una sola fase. Por lo tanto, podemos considerar a la sustancia disuelta como si fuese un soluto cualquiera. Las propiedades de ese gas disuelto las indicaremos utilizando el subíndice 2.

Un caso particular de solubilidad de gases en líquidos lo constituye aquel en el que la *solución* se comporta idealmente, es decir cumple con la ley de Raoult. En este caso

$$f_2 = f_2^{\nabla} \chi_2 \quad (3 - 29)$$

Aquí f_2 y χ_2 representan la fugacidad y la fracción molar del soluto en la solución y f_2^{∇} es la fugacidad que tendría la sustancia pura en estado líquido a la misma temperatura y presión exterior. La condición (3 - 29) se verifica experimentalmente para gases poco solubles, ya que en este caso las soluciones saturadas son muy diluidas, y las soluciones muy diluidas cumplen bastante bien con la ley de Raoult. En cambio, las soluciones acuosas de HCl o de NH₃ se apartan notablemente del comportamiento ideal.

Si las condiciones de presión y temperatura se encuentran por debajo del punto crítico y la presión de vapor es baja, el *vapor* se puede considerar de comportamiento ideal con lo que pueden reemplazarse las fugacidades por las presiones y

$$p_2 = p_2^{\nabla} \chi_2 \quad (3 - 30)$$

Que ese sistema se encuentre en equilibrio implica que a esa presión del vapor p_2 la fracción molar del soluto es la máxima que admite la solución, en caso contrario, seguiría disolviéndose gas en el líquido y la presión disminuiría. Por lo tanto χ_2 es la fracción molar del soluto en la solución saturada cuando la presión que ejerce el gas sobre la misma es p_2 .

En 1803, John Dalton, a instancias de W. Henry encontró experimentalmente una relación entre la solubilidad de un gas en un líquido y su presión y la enunció de la manera siguiente

La solubilidad de un gas en un solvente, a una determinada temperatura, es proporcional a la presión del gas en equilibrio con la solución

Si el gas es poco soluble, la solución saturada del mismo es muy diluida y se puede reemplazar la concentración de la solución saturada por la fracción molar del soluto en la misma. De esta manera, la expresión de la ley de Henry puede escribirse

$$\chi_2 = k p_2 \quad (3 - 31)$$

Si comparamos esta expresión con la (3 - 30) observamos que serían iguales si $k = 1/p_2^{\nabla}$. Esto se verifica para pocas soluciones. Estos casos constituyen soluciones ideales de gases en líquidos para las cuales las leyes de Raoult y Henry aplicadas al soluto pueden considerarse idénticas. No obstante en la mayoría de las soluciones de gases en líquidos k es constante aunque no sea igual a $1/p_2^{\nabla}$.

Los resultados experimentales muestran que, cuando se disuelve una mezcla de gases, la solubilidad de cada uno de ellos en el líquido, es proporcional a su propia presión parcial en la fase gaseosa en equilibrio con el líquido. Esto significa que la ley de Henry se aplica a cada gas independientemente de la presión que ejerce. Dicho de otra manera, para la mayoría de los gases poco solubles en un líquido, la influencia de la presión exterior es casi despreciable.

3 - 11. Variación de la solubilidad de un gas con la temperatura

Si tanto el gas como la solución se comportan idealmente

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_{v2} / \chi_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (3 - 28)$$

Si la presión de vapor del solvente p_1 es despreciable frente a p_2 y la variación de temperatura se hace a presión constante, resulta evidente que p_2 permanece constante y por lo tanto χ_{v2} — de acuerdo con la (3

- 30) — también permanece constante. En este caso la (3 - 28) se transforma en

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_2}{\partial T}\right)_{p, p_2} = -\frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (3 - 32)$$

donde ΔH_v^M es el calor molar de vaporización del soluto a la temperatura T y a la presión p . Por lo tanto $-\Delta H_v^M$ puede interpretarse como la variación de entalpía que acompaña al proceso de condensación de un mol de gas más la variación de entalpía que acompaña a la disolución de ese mol líquido en el solvente. Pero la (3 - 12) nos dice que si la solución es ideal, no hay efecto térmico que acompañe a la formación de la solución a partir de los componentes líquidos. De aquí deducimos que $-\Delta H_v^M$ se puede identificar con el calor molar de disolución del gas.

Para intervalos térmicos no muy grandes, ΔH_v^M se puede considerar constante y la (3 - 32) se integra fácilmente.

Conociendo la solubilidad a una determinada temperatura se puede calcular la solubilidad a otra.

Notemos que, como el calor molar de vaporización de cualquier sustancia es siempre positivo, la solubilidad de un gas en un líquido disminuye con el aumento de temperatura. Esto tiene validez aunque el gas solo cumpla aproximadamente con la ley de Henry.

3 - 12. Ascenso ebulloscópico

Hemos visto que el agregado de un soluto a un solvente provoca un descenso de la presión de la presión de vapor. Una consecuencia directa del descenso de la presión de vapor por un soluto *no volátil* es que el punto de ebullición de la solución, es decir, la temperatura a la cual la presión de vapor de la misma se hace igual a 1 atm, debe ser mayor que el del solvente puro. Este fenómeno se conoce como *ascenso ebulloscópico*.

En la Figura 3 - 3 se muestra la variación de la presión de vapor del solvente puro y de una solución de dicho solvente con un soluto no volátil. Se aprecia que la curva de la solución está siempre por debajo de la curva correspondiente al solvente, de modo que la temperatura a la cual la presión de vapor de la solución se hace igual a 1 atm (760 torr) es mayor que el punto de ebullición del solvente puro.

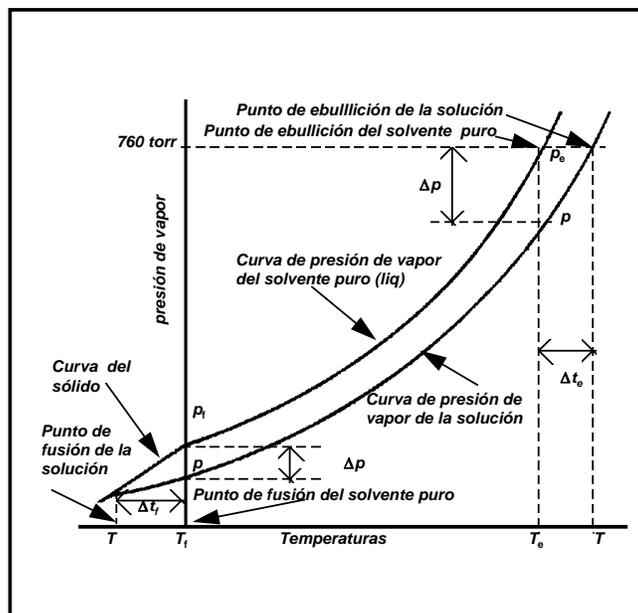


Figura 3 - 3. Curvas de presión de vapor para una sustancia pura y su solución de un soluto no volátil.

En el caso de que el soluto sea no volátil, la fracción molar del solvente en la fase vapor χ_{v1} es igual a la unidad. Por lo tanto, la ecuación (3 - 28) toma la forma

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_1}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (3 - 33)$$

Recordando que χ_1 para la solución ideal es, en este caso, igual a p/p_e y dado que la solución es diluida el intervalo térmico es lo suficientemente pequeño lo que permite suponer que ΔH_v^M es constante

$$\ln \frac{p}{p_e} = -\frac{\Delta H_v^M}{R} \left(\frac{T - T_e}{TT_e} \right) \quad (3 - 34)$$

donde $T - T_e$ es el ascenso en el punto de ebullición ΔT

Si consideramos que la solución es diluida, T no difiere mucho de T_e y se puede reemplazar TT_e por T_e^2 y

$$\ln(1 - \chi_2) = -\frac{\Delta H_v^M}{R} \frac{\Delta T}{T_e^2}$$

Desarrollando $(1 - \chi_2)$ mediante la fórmula de Mac Laurin y

$$M_2 = \frac{RT_e^2}{L_{2,3}} \frac{m_2}{m_1 \Delta T} \quad (3 - 36)$$

$$\ln(1 - \chi_2) = -\chi_2 - \frac{\chi_2^2}{2} - \frac{\chi_2^3}{3} - \frac{\chi_2^4}{4} - \dots$$

y recordando que, para una solución diluida, $\chi_2 \ll 1$, puede aproximarse

$$\ln(1 - \chi_2) \cong -\chi_2$$

$$\chi_2 = \frac{\Delta H_v^M}{R} \frac{\Delta T}{T_e^2}$$

y

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{\Delta H_v^M} \chi_2$$

Como el punto de ebullición del solvente y su calor molar de vaporización en ese punto son constantes, podemos escribir

$$\Delta T = k_e \chi_2 \quad (3 - 35)$$

Vemos que, con muy buena aproximación, el ascenso ebulloscópico puede considerarse directamente proporcional a la fracción molar del soluto.

La (3 - 35) suministra un camino para estimar la masa molecular de un soluto no electrolito no volátil. Para ello se determina el ascenso ebulloscópico producido por el agregado de una pequeña masa m_2 de tal soluto a una masa m_1 de solvente. En tal solución diluida la fracción molar del soluto se puede expresar

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$$

Como $n_1 = m_1/M_1$ y $n_2 = m_2/M_2$

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{\Delta H_v^M} \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

Recordando que $\Delta H_v^M/M_1 = L_{2,3}$ es el calor latente de vaporización, o sea el calor de vaporización por gramo.

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{L_{2,3}} \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

O sea, si se conoce el calor latente de vaporización del solvente puro y su punto de ebullición, basta medir el ascenso ebulloscópico que produce el agregado de una masa m_2 de soluto no electrolito no volátil a una masa m_1 de solvente para estimar, con muy buena aproximación, la masa molecular relativa de ese soluto mediante la expresión (3 - 36).

De todas las formas de expresar las concentraciones, es conveniente utilizar la *molalidad* (m) para el estudio de las variaciones de presión de vapor en soluciones diluidas. Recordemos que la molalidad viene expresada por el número de moles de soluto disueltos en 1000 g de solvente. Para nuestro caso, la molalidad de la solución viene dada por

$$m = \frac{m_2}{M_2 m_1} \cdot 1000$$

de modo que

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{L_{2,3} 1000} \cdot m \quad (3 - 37)$$

o

$$\Delta T = K_e m$$

donde K_e se llama *constante ebulloscópica* y es una constante característica de cada solvente que depende de su punto de ebullición y de su calor latente de vaporización. La (3 - 37) se puede enunciar

La elevación de la temperatura de ebullición de una solución de un electrolito no volátil que cumple con la ley de Raoult es proporcional a su molalidad.

3 - 13. Descenso crioscópico

Otra consecuencia de que la presión de vapor de una solución es inferior a la del solvente puro es que el punto de solidificación de la solución es más bajo que el punto de solidificación del solvente puro.

Al observar la Figura 3 - 3 notamos que un descenso Δp de la presión de vapor a la temperatura del punto de fusión del solvente puro, provoca un descenso ΔT_f en el punto de fusión de la solución.

Mediante un razonamiento similar al empleado en el párrafo anterior se puede llegar a

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f^M} \chi_2 \quad (3 - 38)$$

o

$$\Delta T_f = k_f \chi_2 \quad (3 - 39)$$

Mediante un razonamiento similar al del párrafo anterior se llega a

$$\Delta T_f = K_f m \quad (3 - 40)$$

El descenso del punto de fusión de una solución de un electrolito no volátil que cumple con la ley de Raoult es proporcional a su molalidad.

donde la constante de proporcionalidad K_f recibe el nombre de *constante crioscópica* y es una constante característica de cada solvente que depende de su punto de fusión y de su calor latente de fusión.

3 - 14. La presión osmótica

Además de las propiedades de las soluciones ya consideradas en los párrafos anteriores existen otras entre las cuales debemos mencionar la *ósmosis* (del griego: empujar). Este término se emplea para describir el pasaje espontáneo de solvente a una solución, o de una solución diluida a una más concentrada, cuando ambos líquidos se hallan separados por una membrana adecuada. Una membrana que permite pasar libremente al solvente, por ejemplo agua, pero no a la sustancia disuelta, por ejemplo azúcar se denomina *semipermeable*¹.

Un ejemplo simple del fenómeno de la ósmosis se obtiene cuando se fija una membrana animal, vejiga

por ejemplo, en el extremo de un tubo delgado que termina en forma de embudo (Fig. 3 - 4), que se llena en parte con una solución concentrada de sacarosa (azúcar de caña) y se introduce en un vaso con agua, como se ve en la figura.

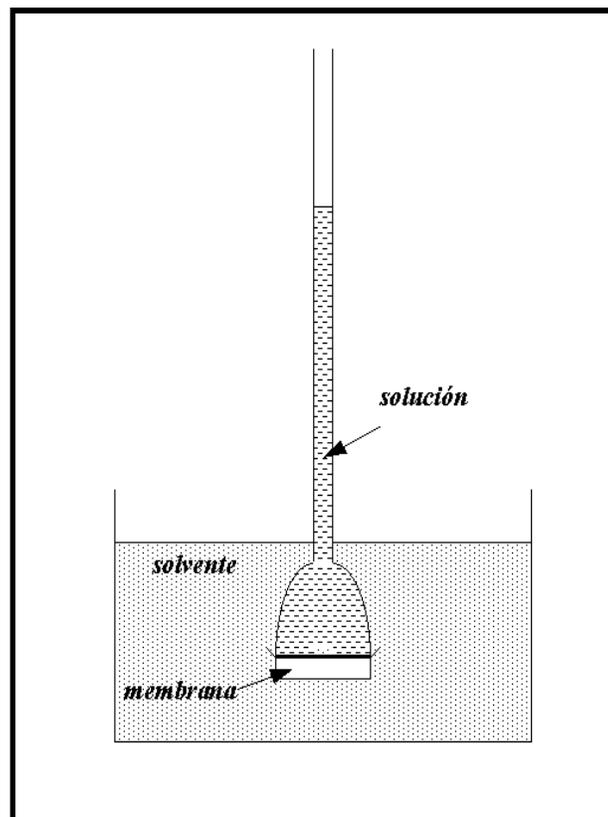


Figura 3 - 4.

El nivel del líquido en el tubo se eleva hasta que la presión hidrostática alcanza a detener el flujo de agua. Como resultado del proceso de ósmosis se desarrolla una presión que contrarresta la tendencia del solvente a pasar a través de la membrana semipermeable hacia la solución. Esta presión se llama *presión osmótica* de la solución.

La presión osmótica se define como la sobre-presión que debe aplicarse a una solución para impedir el pasaje hacia ella del solvente cuando los dos líquidos están separados por una membrana perfectamente semipermeable.

Alguna vez se supuso que la presión osmótica es una presión producida por la solución, pero esta suposición es errónea. La presión osmótica sólo se pone en evidencia sólo cuando la solución se separa del solvente mediante una membrana semipermeable produ-

¹ El fenómeno de la ósmosis se refiere al pasaje de solvente únicamente; si al mismo tiempo se produce un movimiento de soluto en sentido contrario, el fenómeno se denomina difusión

ciéndose entonces un exceso de presión en la solución. Cuando este exceso de presión alcanza el valor de la presión osmótica, la tendencia del solvente a pasar a la solución es anulada por la tendencia inversa, con lo que se alcanza el llamado *equilibrio osmótico*.

Si bien en los primeros estudios se utilizaron membranas estas no perfectamente semipermeables. En 1864, M. Traube, sugirió la utilización de membranas artificiales preparadas con ferrocianuro de cobre, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, que se considera hasta hoy como el mejor material para este fin. En 1877, W. F. P. Pfeffer preparó una membrana dejando que una solución de sulfato de cobre difundiera desde el interior de un vaso poroso que sumergió en un recipiente que contenía una solución de ferrocianuro de potasio. Al encontrarse las dos sustancias en la pared reaccionaban para formar un precipitado de ferrocianuro de cobre que llenaba los poros. Con este aparato realizó medidas cuantitativas de ósmosis. H. N. Morse y J. C. W. Frazer y sus colaboradores (1901-23) perfeccionaron la producción de la membrana semipermeable utilizando una corriente eléctrica para conducir los iones cobre y ferrocianuro al interior de las paredes del vaso poroso. Las membranas que se logran de esta manera son capaces de soportar presiones de hasta 270 atm. El método utilizado por Frazer para medir presiones osmóticas se esquematiza en la Figura 3 - 5.

Tanto la cuba A, en cuyas paredes se ha depositado la membrana semipermeable, como el tubo B, están llenos de agua. La cuba está rodeada por solución, contenida en el cilindro de bronce C. El solvente tiende a pasar de A a C y la presión hidrostática resultante en el vaso C, igual a la presión osmótica, se mide mediante el manómetro conectado a D.

3 - 14.a. Soluciones isotónicas.

Las células animales y vegetales contienen soluciones de distintos solutos - sales, azúcares, aminoácidos, proteínas, lípidos, distintos metabolitos, etc. - y están recubiertas por membranas que se son semipermeables respecto de algunos solutos mientras que respecto a otros no lo son. En una célula normal el agua que penetra a través de la membrana origina en el interior de ésta un exceso de presión que "hincha" a la célula "empujando" su contenido contra la pared interior, fenómeno que se conoce con el nombre de "turgencia". Para mantener esta turgencia la célula debe estar sumergida en un líquido que tenga una composición determinada - en cuanto a los solutos en ella disueltos - para que mantenga la misma presión osmóti-

ca que en el interior de la célula. Si se sumerge a la célula en una solución de presión osmótica mayor, el agua tenderá a salir de la célula, pasando a través de la membrana. Como consecuencia, el contenido celular se contrae y se separa de la pared; este fenómeno se denomina *plasmólisis*. Para cada tipo de células se determina experimentalmente la composición y la concentración de solución que neutraliza exactamente este fenómeno. Esta solución tiene entonces la misma presión osmótica que la solución de la célula, y se dice que es *isotónica* (en griego: igual tensión) con ella.

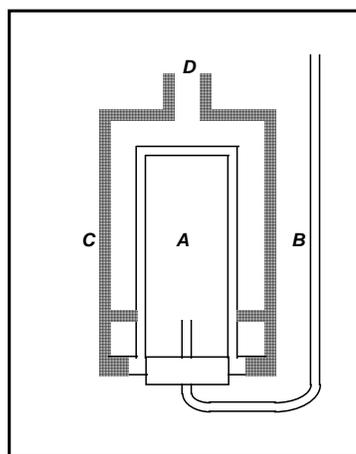


Figura 3 - 5. Esquema del método de Frazer para determinar presión osmótica

3 - 14. b Presión osmótica y concentración

Los resultados obtenidos por Pfeffer midiendo la presión osmótica de soluciones de sacarosa han llegado a tener importancia histórica. En la Tabla de la Figura 3 - 6 se dan algunos datos acerca de la influencia de la concentración sobre la presión osmótica; los valores fueron obtenidos a una temperatura de unos 15 °C. La constancia aproximada de la relación de la presión osmótica Π con la concentración c , indica que a temperatura constante, la presión osmótica de una solución se puede considerar directamente proporcional a su concentración.

Concentración (c) por ciento	presión osmótica Π (torr)	Πc
1	535	535
2	1016	508
4	2082	521
6	3075	513

Figura 3 - 6. Presiones osmóticas de soluciones de sacarosa

En la tabla de la Figura 3 - 7 se muestran los resultados del efecto de la temperatura sobre la presión osmótica obtenidos por Pfeffer empleando una solución de sacarosa al 1 por ciento. Resulta evidente que la presión osmótica es proporcional a la temperatura absoluta

Temperatura T (K)	presión osmótica Π (torr)	Relación Π / T
280, 0	505	1, 80
286, 9	525	1, 83
295, 2	548	1, 85
305, 2	544	1, 79
309, 2	567	1, 83

Figura 3 - 7. Influencia de la temperatura sobre la presión osmótica

3 - 4. c. Ecuación de van't Hoff

En 1887, J. H, van't Hoff encontró que las medidas de Pfeffer de la presión osmótica mostraban un paralelismo entre las propiedades de las soluciones y las propiedades de los gases. Si llamamos c es la concentración de una solución, expresada en moles por unidad de volumen de solución, y V al volumen de la solución que contiene un mol — en las mismas unidades — c es igual a $1/V$. Como vimos en el párrafo anterior, la presión osmótica dividida por la concentración es constante a una temperatura dada; y si bien las unidades de concentración usadas en la Tabla de la Figura 3 - 6 no son iguales a las que acabamos de definir, los valores son aproximadamente proporcionales, de modo que se puede escribir,

$$\Pi/c = \text{constante}$$

donde Π es la presión osmótica; reemplazando c por $1/V$, resulta que

$$\Pi V = \text{constante} \quad (3 - 41)$$

a temperatura constante. Este resultado es análogo al de la ley de Boyle - Mariotte, que establece que para

una transformación isotérmica de una masa gaseosa $p \cdot V = \text{constante}$.

Por otra parte, los valores obtenidos en la tabla de la Figura 3 - 6, nos muestran que, a concentración constante, la presión osmótica es directamente proporcional a la temperatura absoluta

$$\Pi/T = \text{constante} \quad (3 - 42)$$

lo que guarda analogía con la ley de Gay Lussac para transformaciones isométricas de una masa gaseosa.

Combinando las ecuaciones (3 - 41) y (3 - 42) se llega al resultado

$$\Pi V = RT \quad (3 - 43)$$

donde R es una constante. Introduciendo valores experimentales de la presión osmótica de una solución de concentración conocida a temperatura definida surge el hecho interesante de que la constante R en la ecuación (3 - 43) es casi idéntica a la constante de los gases. Se ve que la ecuación (3 - 43), denominada *ecuación de van't Hoff* para la presión osmótica de las soluciones, es análoga a la ecuación de estado de un gas ideal.

Puesto que la concentración c es igual a $1/V$, se suele escribir la ecuación (3 - 43) en la forma siguiente:

$$\Pi = cRT \quad (3 - 44)$$

Si tomamos los resultados de Pfeffer que se dan en la Tabla de la Figura 3 - 6, una solución de 1g de sacarosa en 100 g de agua provoca una presión osmótica de 505 torr a 280,0 K. Para que R se exprese en litro-atm por grado por mol, que son las dimensiones generalmente empleadas en los cálculos de presiones osmóticas; entonces Π debe expresarse en atm y c en moles por litro. El volumen de la solución que contiene 1g de sacarosa es 100,6 mL, y dado que la masa molecular relativa de la sacarosa es 342, resulta que

$$c = 1,0/342 \times 1000/100,6 = 0,0291 \text{ mol/litro.}$$

La presión osmótica Π es 505/760 atm, y la temperatura absoluta es 280 K; entonces

$$R = \Pi / Tc = 505 / 760 \times 1 / (280 \times 0,0291) = 0,0816 \text{ litro-atm } K^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Este valor es comparable con el de 0,0820, en las mismas unidades, obtenido para la constante de un gas ideal.

Al igual que en el caso de los gases, las soluciones cumplen con la ecuación de van't Hoff en determinadas condiciones. Ellas son: soluciones diluidas de no electrolitos no volátiles. A medida que aumenta la concentración las soluciones reales se apartan de este comportamiento ideal.

3 - 5. Puntos de ebullición de soluciones ideales de dos componentes volátiles.

El gráfico de la Figura 3 - 2 nos muestra las curvas de presión de vapor de los componentes de una solución binaria líquida ideal en función de las fracciones molares. Ahora consideraremos las representaciones gráficas de las temperaturas de ebullición a una presión dada en función de la fracción molar.

Para cada composición del líquido, este hierve a la temperatura dada por la curva inferior. La curva superior da la composición del vapor en equilibrio con la fase líquida.

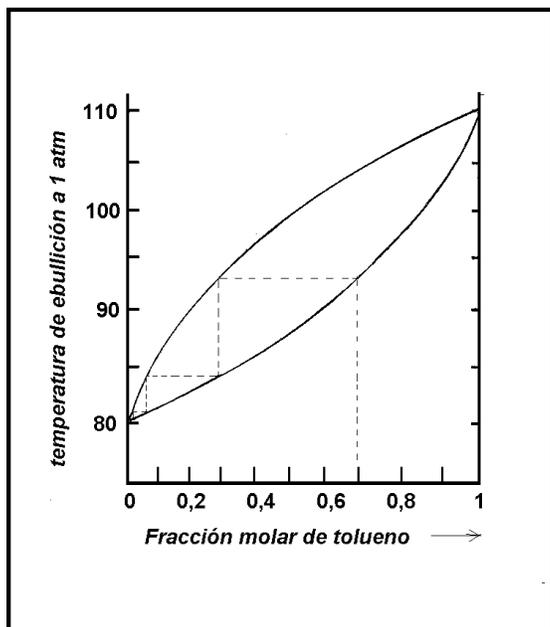


Fig. 3 - 8 Puntos de ebullición de benceno-tolueno; composiciones del líquido y vapor.

Una solución binaria ideal formada por dos componentes volátiles hierve cuando la suma de las presiones parciales de ambos componentes llega a ser

igual a la presión exterior. El diagrama de los puntos de ebullición de las soluciones ideales formadas por dos líquidos puede calcularse siempre que se conozcan las presiones de vapor de ambos líquidos puros en el intervalo térmico que corresponde a ambos puntos de ebullición. En el gráfico de la Figura 3 - 8 se muestran las curvas correspondientes a los puntos de ebullición de soluciones de benceno-tolueno en todo el intervalo de concentraciones.

EJEMPLO 3-2 Calcular la composición de la fase líquida de una solución de benceno y tolueno que hierve a 90 °C bajo la presión de 1 atm suponiendo que la solución es ideal. Calcular la composición de la fase vapor a esa temperatura. A 90 °C la presión de vapor del benceno es 1363,0 hPa y la del tolueno es 541,0 hPa

Si la solución es ideal, la presión parcial de cada componente es igual a su presión de vapor a esa temperatura multiplicada por su fracción molar en el líquido. Indiquemos con el subíndice B al benceno y con el subíndice T al tolueno.

$$p_B = p_B^{\nabla} \chi_B$$

$$p_T = p_T^{\nabla} \chi_T = p_T^{\nabla} (1 - \chi_B)$$

En el punto de ebullición, la suma de las presiones parciales debe ser igual a 1 atm.

$$p_B^{\nabla} \chi_B + p_T^{\nabla} (1 - \chi_B) = 1013,25 \text{ hPa}$$

de donde

$$\chi_B = 0,575$$

y

$$\chi_T = 0,425$$

Para la fase vapor, si se comporta como un gas ideal, se debe cumplir que la presión parcial de cada componente sea igual a la presión total por la fracción molar del mismo en esa fase.

$$p_{vB} = \chi_{vB} p$$

y

$$p_{vT} = \chi_{vT} p$$

y como la presión parcial de cada componente es igual a su presión de vapor por la fracción molar en la fase líquida

$$\chi_{VB} p = p^{\nabla}_B \chi_B$$

$$\chi_{VT} p = p^{\nabla}_T \chi_T$$

De aquí se obtiene

$$\chi_{VB} = 0,773$$

y

$$\chi_{VT} = 0,227$$

De esta manera, conociendo la dependencia de la presión de vapor de cada sustancia con la temperatura se puede construir un gráfico como el de la Figura 3 - 8, siempre que la solución se comporte como ideal, es decir que cumpla con la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones y que el vapor se comporte como gas ideal.

Si la solución se aparta del comportamiento ideal, las curvas de puntos de ebullición en función de las composiciones no se pueden calcular a partir de los valores de presión de vapor tabulados, sino que se deben determinar todos los puntos en forma experimental.

SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

3 - 6. Propiedades constitutivas, aditivas, y coligativas

Cuando se estudian sistemas materiales, estos presentan propiedades que se clasifican en *extensivas*, si sus valores dependen de la masa que se considera — como volumen, energía interna, capacidad calorífica, etc. — e *intensivas* — como densidad, índice de refracción, punto de fusión o de congelación, puntos de ebullición, calor específico, constante dieléctrica, etc. — que son aquellas cuyos valores son independientes de la masa considerada.

En el caso de las soluciones las propiedades se suelen clasificar de otra manera. Atendiendo a su naturaleza, su aditividad o el número de partículas que las forman, las propiedades de las soluciones se clasifican en tres grandes grupos:

Las *propiedades constitutivas* son aquellas que dependen exclusivamente de la constitución de las moléculas, de la naturaleza y disposición de sus átomos, o de la naturaleza de los iones que forman la sustancia. Así, cada sustancia al disolverse en un determinado solvente según su concentración, presenta una rotación óptica específica — para una longitud de onda y a una temperatura dadas — que es característica de la sustancia. Por ejemplo, para los dos ácidos tartáricos ópticamente activos las rotaciones específicas en sus soluciones acuosas estandarizadas son + 11.98 ° y - 11.98 ° mientras que la forma “meso”, en las mismas condiciones, tiene rotación específica 0.

Las *propiedades aditivas* son aquellas para las cuales es aplicable la "regla de las mezclas o de aligación" de la Aritmética elemental. Esto es, si las sustancias S_1, S_2, \dots, S_n , que forman la solución tienen valores de una propiedad dada, $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_n$ y sus títulos en la solución son $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ respectivamente, la regla mencionada da para el valor π , de la misma propiedad de la solución:

$$\pi = \tau_1 \pi_1 + \tau_2 \pi_2 + \dots + \tau_n \pi_n$$

En las soluciones, las propiedades aditivas constituyen una excepción. Prácticamente, la única propiedad aditiva de las soluciones es la masa.

En el capítulo anterior hemos definido “solución ideal” como aquella que se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes y que las soluciones reales se comportan como ideales cuando son diluidas. En las soluciones gaseosas a presiones bajas, se cumple con mayor aproximación la aditividad de los volúmenes, las presiones parciales, y otras propiedades termodinámicas extensivas.

En general, si a concentraciones moderadas falla la aditividad, no queda otro recurso que utilizar tablas empíricas de propiedades de soluciones diversas en función de las concentraciones de las mismas.

Las *propiedades coligativas* (del latín: *colligatus*, reunidos conjuntamente) son aquellas que no dependen tanto de la naturaleza de las sustancias disueltas sino del número de partículas disueltas. Si bien en todos los textos se dan como ejemplos de propiedades coligativas el descenso relativo de la presión de vapor, el ascenso ebulloscópico, el descenso crioscópico y la presión osmótica, no podemos dejar de mencionar el volumen de los gases que se comportan idealmente. En efecto, la recíproca del principio de Avogadro puede enunciarse: “El mismo número de moléculas de gases distintos, medidos a la misma presión y temperatura, ocupan el mismo volumen”. O sea, el volumen que ocupa un número determinado de moléculas de gas ideal, a una presión y temperatura, es independiente de la naturaleza del gas. Sólo depende del número de moléculas.

3 – 7. Electrolitos

El cloruro de hidrógeno al estado de sustancia pura es un gas formado por moléculas en las cuales los átomos están enlazados por uniones covalentes. Sin embargo, la disolución del HCl en agua provoca la formación de iones. Por otra parte, el NaOH es un sólido iónico que en soluciones acuosas se disocia en sus iones.

Se llaman electrolitos a aquellas sustancias que al disolverse en agua, o en su estado líquido forman iones.

Las soluciones de electrolitos tienen la particularidad de ser conductoras de la corriente eléctrica. En efecto, los iones disueltos en la solución tienen la sufi-

ciente libertad de movimiento y al establecerse un campo eléctrico en la misma, los cationes – que tienen carga positiva – migran hacia el electrodo negativo (cátodo) donde captan electrones del mismo y los aniones – que tienen carga eléctrica negativa – migran hacia el electrodo positivo (ánodo) donde se descargan. El saldo neto es una captura de electrones en el cátodo y una descarga de electrones en el ánodo. Esta manera de conducir la corriente ocurre con *transporte de materia* y este tipo de conductores (las soluciones de electrolitos) se llaman *conductores de segunda especie*.

Los sólidos iónicos, como el NaCl, K₂SO₄, NaNO₃, etc., se caracterizan por no ser conductores pero cuando funden, los iones que lo forman pueden migrar en un campo eléctrico comportándose como conductores de segunda especie.

Las sustancias que al disolverse se ionizan o disocian completamente o casi por completo se llaman electrolitos *fuertes*.

Son ejemplos de electrolitos fuertes:

Los ácidos fuertes (HCl, HNO₃, HBr, H₂SO₄, HClO₃, etc.)

Las bases fuertes (NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, etc.)

La casi totalidad de las sales (NaCl, KBr, CaSO₄, NaNO₃, etc.)

Aquellas sustancias que al disolverse se ionizan o disocian parcialmente se llaman *electrolitos débiles*.

Son ejemplos de electrolitos débiles:

Los ácidos débiles (CH₃CO.OH, H₂SO₃, HClO, H₃PO₃, etc.)

Las bases débiles (Al(OH)₃, NH₄OH, Fe(OH)₃, etc.)

El agua

3 – 8. Soluciones de electrolitos

Al estudiar el comportamiento de las soluciones de no electrolitos no volátiles encontramos relaciones sencillas que permiten calcular los valores de propiedades coligativas de las mismas: presión de vapor, ascenso ebulloscópico, descenso crioscópico y presión osmótica. Dado que estas propiedades dependen del número de partículas disueltas, si agregamos n_2 moles

de soluto a una masa m_1 de solvente nos quedan determinados tanto el número de partículas disueltas como la molalidad de la solución y, a partir de ecuaciones como la

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (2 - 85)$$

podemos encontrar una expresión del potencial químico del soluto en función de la molalidad (m). Esta expresión es del tipo

$$\mu = \mu^0 + RT \ln m$$

Esta forma de expresión es bastante adecuada para la mayoría de los no electrolitos en soluciones cuyas concentraciones son de hasta $0,1m$ y para algunas soluciones es apropiada para concentraciones mucho mayores.

Al disolver un electrolito, este se disocia dando un cierto número de iones. Es decir se incrementa el número de partículas disueltas, lo que influye en los valores de las propiedades coligativas. En el caso de soluciones diluidas de electrolitos fuertes, el número de partículas (iones) puede calcularse a partir de la ecuación estequiométrica. Pero cuando se trata de soluciones concentradas el grado de disociación — y por lo tanto el número de partículas disueltas — debe estimarse experimentalmente. Además, los iones son partículas con carga eléctrica que sufren distintos tipos de interacciones, atracciones y repulsiones electrostáticas, solvataciones, etc.

Todos estos factores hacen que las soluciones de electrolitos se aparten de los comportamientos estudiados para las soluciones de no electrolitos aún a concentraciones inferiores a $0,001m$.

El NaCl es un electrolito fuerte y como tal en sus soluciones acuosas se encuentran solamente iones Na^+ y Cl^- . Sobre esta base, en una solución diluida de NaCl la concentración total de iones debería ser el doble que la concentración estequiométrica de la sal, con lo que sus propiedades coligativas deberían mostrar valores exactamente dobles que los calculados para un no electrolito de la misma molalidad. Sin embargo, si se determinan experimentalmente descensos crioscópicos para soluciones diluidas de NaCl y se calculan los valores por mol de NaCl en 1000 g de agua se obtienen los siguientes valores

NaCl	en °C
0, 1	3, 47
0, 01	3, 60
0, 001	3, 62
0,0001	3,72

La constante crioscópica para el agua es $1,86 \text{ }^\circ\text{C mol kg}^{-1}$, por lo tanto, de la tabla anterior notamos que sólo cuando la solución es $10^{-4}m$ el descenso crioscópico es el doble de $1,86 \text{ }^\circ\text{C}$, es decir, se encuentra el valor esperado.

Debemos remarcar que como los potenciales químicos son funciones de las actividades y no de las concentraciones molales, se requiere encontrar la relación que vincule actividad con molalidad.

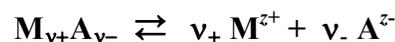
3 – 9. Actividades medias de los electrolitos

Una de las convenciones termodinámicas relativas a las soluciones de electrolitos consiste en elegir un estado estándar de cada especie iónica de manera tal que la razón entre su actividad y su concentración resulte la unidad a dilución infinita bajo la presión de 1 bar y a la temperatura de la solución.

Si bien la concentración de una especie iónica se puede expresar como su fracción molar, su molaridad o su normalidad, estas formas de expresar las concentraciones raramente se usa. En cambio, es común utilizar la *molalidad* como forma de expresar las concentraciones de las especies iónicas y, por lo tanto, la actividad se suele expresar en función de la molalidad. Sobre esta base

La actividad de una especie iónica resulta igual a su molalidad a dilución infinita, bajo la presión de 1 bar y a la temperatura de la solución.

Para el caso general de un electrolito de fórmula $\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}$ que en solución acuosa se ioniza dando un número v_+ de cationes M^{z+} de carga z_+ y v_- aniones A^{z-} de carga z_- que se ioniza según



Los potenciales químicos de cada uno de estos iones vendrán dados por

molalidad de la solución acuosa de	ΔT_f (calculado para NaCl $1m$)
------------------------------------	--

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ \text{ y } \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (3 - 45)$$

donde μ_+ y μ_- son los potenciales químicos del catión y del anión y a_+ y a_- son las respectivas actividades del catión y del anión en la solución considerada.

Si representamos al soluto con el subíndice 2, el potencial químico del soluto electrolito vendrá dado por la expresión

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (3 - 46)$$

donde a_2 es la actividad del soluto $M_{v_+} A_{v_-}$.

Un electrolito fuerte se considera totalmente disociado. Esto permite considerar que el potencial químico del electrolito es igual a la suma de los potenciales químicos de los iones que lo constituyen. De modo que

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (3 - 47)$$

De la misma manera se suele elegir un estado estándar para el electrolito fuerte en su conjunto de manera tal que el potencial químico μ_2^0 del electrolito sea igual a la suma de los potenciales químicos estándar de los iones producto de su disociación

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (3 - 48)$$

sustituyendo en la (3 - 47) las expresiones de los potenciales químicos de los iones individuales dados por la (3 - 45) se llega a

$$v_+ RT \ln a_+ + v_- RT \ln a_- = RT \ln a_2 \quad (3 - 49)$$

y

$$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_2 \quad (3 - 50)$$

La (3 - 50) se utiliza frecuentemente para definir la actividad a_{\pm} de un electrolito fuerte en función de las actividades de los iones que se liberan en solución.

Si por la disociación de una unidad de electrolito se forman v_+ cationes y v_- aniones, el número total de iones que se liberan será $v = v_+ + v_-$ y la *actividad iónica media del electrolito* que se indica a_{\pm} queda definida por

$$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_{\pm}^v \quad (3 - 51)$$

que comparada con la (3 - 50)

$$a_2 = a_{\pm}^v$$

La actividad de cada especie iónica se puede expresar como el producto de la molalidad de esa especie por el respectivo coeficiente de actividad

$$\begin{aligned} a_+^{v_+} &= \gamma_+^{v_+} m_+^{v_+} \\ a_-^{v_-} &= \gamma_-^{v_-} m_-^{v_-} \end{aligned} \quad (3 - 52)$$

y la *actividad media del electrolito* se expresa en función de la *molalidad iónica media* del mismo (m_{\pm})

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (3 - 53)$$

El *coeficiente de actividad iónica media* γ_{\pm} del electrolito viene dado por

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \quad (3 - 54)$$

y la *molalidad iónica media del electrolito* m_{\pm} viene dada por

$$m_{\pm}^v = m_+^{v_+} m_-^{v_-} \quad (3 - 55)$$

Ejemplo 3 - 3. Calcular la molalidad iónica media de una solución de ácido sulfúrico 0,5 molal.

Solución: El ácido sulfúrico se considera un electrolito fuerte y se supone que se ioniza totalmente en agua. Cada molécula de H_2SO_4 libera 2 iones H^+ , es decir $v_+ = 2$, y un ion SO_4^{2-} , o sea $v_- = 1$. Por lo tanto, la molalidad media de los iones H^+ será el doble de la molalidad m de la solución, es decir

$$m_+ = 2 \times m = 2 \times 0,5 = 1$$

la molalidad iónica media de los iones SO_4^{2-} será igual a la molalidad de la solución

$$m_- = 1 \times m = 1 \times 0,5 = 0,5$$

el número total de iones que se forman a partir de una molécula es 3

$$v = v_+ + v_- = 2 + 1 = 3$$

de acuerdo con la (3 - 55) la molalidad media del H_2SO_4 será

$$m_{\pm}^v = m_+^{v_+} m_-^{v_-} = 1^2 \times 0,5 = 0,5$$

y como $v = v_+ + v_- = 3$

$$m_{\pm}^3 = 0,5 \quad \text{y} \quad m_{\pm} = 0,794$$

La actividad de un electrolito puede determinarse a partir de medidas del punto de congelación de sus soluciones. El procedimiento consiste en determinar la actividad del solvente y luego, mediante la ecuación de Gibbs - Duhem, calcular la del soluto. Otro método empleado calcula las actividades de electrolitos a partir de medidas del punto de ebullición de sus soluciones. Existe otro método llamado *isopiézico* basado en la comparación de las presiones de vapor de una solución de un electrolito con una solución de una sustancia de actividad conocida. También se emplean métodos que calculan coeficientes de actividad de electrolitos a partir de medidas de presión osmótica y métodos que determinan actividades a partir de medidas de la F.E.M. de pilas de concentración.

El mayor inconveniente que se presenta en la determinación de las actividades de electrolitos es que los valores obtenidos para una misma solución por distintos métodos suelen no ser coincidentes. Es por ello que el cálculo de las actividades se suele hacer mediante consideraciones atinentes a la naturaleza eléctrica de los electrolitos.

3 - 10. Fuerza iónica de un electrolito

En 1916 G.N. Lewis introdujo un concepto llamado *fuerza iónica de un electrolito en la escala de molalidades* o simplemente *fuerza iónica* que refleja, de alguna manera el efecto que producen los distintos iones presentes en una solución de molalidad estequiométrica conocida.

La fuerza iónica (I) de un electrolito se define por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_n z_n^2) \quad (3 - 56)$$

donde m_i es la concentración molal estequiométrica de la especie iónica i y z es el valor numérico de su carga eléctrica.

Ejemplo 3 - 4. La fuerza iónica del NaCl que se disocia dando Na^+ y Cl^-

$$I_{\text{NaCl}(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 1^2) + (m \times 1^2)] = m$$

Ejemplo 3 - 3. La fuerza iónica del K_2SO_4 que se disocia dando aniones SO_4^{-2} de molalidad estequiométrica m e iones K^+ cuya molalidad estequiométrica es $2m$, es

$$I_{\text{K}_2\text{SO}_4(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 2^2) + (2m \times 1^2)] = 3m$$

Ejemplo 3 - 5. La fuerza iónica del ZnSO_4 que se disocia dando aniones SO_4^{-2} y cationes Zn^{+2} , es

$$I_{\text{ZnSO}_4(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 2^2) + (m \times 2^2)] = 4m$$

3 - 11. Teoría de Debye - Hückel - Onsager

Para que una solución se comporte idealmente se requiere que no haya ninguna interacción entre las partículas del soluto entre sí o entre las partículas del soluto y las del solvente. Con disoluciones de no electrolitos las fuerzas de interacción son débiles, — del tipo de van der Waals, dipolo - dipolo, etc., —. En las soluciones diluidas, las moléculas de soluto están estadísticamente alejadas unas de otras y las fuerzas con que interactúan son prácticamente nulas. De allí que las soluciones diluidas de no electrolitos se comporten idealmente. En cambio, en las soluciones de electrolitos las fuerzas de interacción son más fuertes. Así entre los iones y las moléculas de un solvente polar se verifican atracciones ión - dipolo y fuerzas de Coulomb de mayor intensidad entre iones. Esto hace que estas soluciones se desvíen apreciablemente del comportamiento ideal aún a bajas concentraciones.

A principios de la década de 1920 se tenía ya en claro que el comportamiento de las soluciones acuosas de electrolitos no es fácilmente interpretable en términos de equilibrios químicos entre ellos y los iones producto de su disociación. Entre las dificultades que se presentaban podemos mencionar:

a) los valores de los grados de disociación, encontrados por distintos métodos para una misma solución de un determinado electrolito no concuerdan entre sí.

b) las "constantes" de equilibrio para un mismo electrolito determinadas a distintas concentraciones tienen valores marcadamente diferentes.

c) muchos electrolitos que son anhidros al estado sólido liberan iones que se solvatan en soluciones acuosas, forman iones complejos o se asocian en determinadas proporciones.

Si se observan los valores de la tabla de la Sección 3 – 8 se encuentra que el cloruro de sodio, aún estando completamente disociado a concentraciones 0,1*m* o 0,01*m* no cumple con el descenso crioscópico esperado.

Estas y otras consideraciones motivaron que los científicos se abocaran a interpretar las propiedades de las soluciones de electrolitos mediante consideraciones sobre su interacción iónica y no por las leyes del equilibrio químico.

La teoría que mejor se adapta a los resultados experimentales obtenidos con soluciones de electrolitos a bajas concentraciones fue desarrollada por Peter J. W. Debye y Erich Hückel en 1923 y completada por Lars Onsager en 1926.

La teoría de Debye - Hückel - Onsager constituye un excelente ejemplo de como se vislumbran las características esenciales de un fenómeno para elaborar, a partir de ello, un modelo cuantitativo que concuerde con los resultados experimentales.

Si bien la solución de un electrolito es eléctricamente neutra, la existencia de partículas con carga eléctrica disueltas en un solvente polar hace que no se distribuyan homogéneamente. Los iones de carga opuesta tienden a atraerse por interacción eléctrica y a separarse por agitación térmica. Si bien no hay un ordenamiento fijo en la solución, puede considerarse que término medio cada ión tendrá en sus proximidades iones de carga opuesta, denominados *contraiones*.

En la teoría de Debye - Hückel - Onsager se supone que rodeando a cada ión hay un halo de contraiones. Este halo de contraiones tiene una simetría esférica encerrando en su centro al ión considerado que se llama *ión central*. Ese halo de contraiones recibe el nombre de *atmósfera iónica*.

Como es más difícil extraer un ión del interior de su atmósfera iónica que de la masa del disolvente neutro, su tendencia a interactuar se reduce, con lo que disminuye su actividad. Al disminuir la actividad a una temperatura dada, disminuye también el potencial químico.

La teoría postula que si toda la desviación de la idealidad se debe a la interacción iónica, se puede suponer que la diferencia en la energía libre que tiene esta solución respecto de una de igual concentración pero sin cargas eléctricas viene medida por el trabajo eléctrico reversible cambiado de signo requerido para cargar dichas partículas en la solución. Es decir, se imagina que se tienen los mismos iones, con la misma distribución pero sin carga eléctrica y que se realiza un trabajo eléctrico reversible para cargarlos.

Por lo tanto, la determinación del coeficiente de actividad de un electrolito en solución se reduce a encontrar la variación del potencial químico cuando los iones recuperan sus verdaderas cargas manteniendo constantes su distribución promedio.

Esto puede esquematizarse

Estado ideal hipotético sin carga → estado real ;

$$\Delta G_m = \mu_{\text{real}} - \mu_{\text{hipot.}}$$

pero

$$\mu_{\text{hipot}} = \mu^0 + RT \ln m$$

y

$$\mu_{\text{real}} = \mu_{\pm} = \mu^0 + RT \ln \gamma_{\pm} m$$

ya que cuando la solución se comporta idealmente la actividad es igual a la molalidad, pero para la solución real la actividad a_{\pm} es $\gamma_{\pm} m$

Además

$$W^{\circ} = - \Delta G_m = RT \ln \gamma_{\pm} \quad (3 - 57)$$

El potencial eléctrico en el vacío en un punto a una distancia r de una carga puntual ze^{-2} es

² Donde e^{-} es el valor absoluto de la carga del electrón. El signo negativo se usa para diferenciar esta expresión de la base de los logaritmos naturales.

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^-}{r} \quad (3-58)$$

Aquí hay que introducir dos modificaciones: La primera modificación se debe a la presencia del solvente. La permitividad relativa del agua ϵ_{H_2O} es de 78,5, por lo que para una distancia dada el potencial eléctrico se reduce considerablemente respecto del vacío.

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \frac{ze^-}{r} \quad (3-59)$$

La segunda modificación se debe a la presencia de la atmósfera iónica. Supongamos que en las proximidades del ión central colocamos una carga exploradora para medir el potencial eléctrico. Comprobaríamos que el potencial es menor que el esperado por la ecuación (3 - 59) debido a la interacción débil con la atmósfera iónica que tiene carga de signo opuesto y que está *apantallando* al ión central. Para neutralizar el efecto de la atmósfera iónica Debye introdujo un factor de corrección en la (3 - 59) reemplazando $1/r$ por $(1/r) \exp(-r/r_D)$

El parámetro r_D se llama *longitud de apantallamiento o longitud de Debye* y determina cuánto disminuiría el potencial respecto de su valor si no existiera la atmósfera iónica. Si r_D es muy grande el potencial apantallado es prácticamente igual al potencial puro. En cambio, cuando r_D es pequeño el potencial del ión apantallado es muy inferior al del ión puro, aún para distancias cortas. Incluyendo esta corrección la (3 - 59) toma la forma

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \frac{ze^-}{r} \exp\left[-\frac{r}{r_D}\right] \quad (3-60)$$

Aquí se impone determinar r_D . En electrostática el potencial eléctrico resultante de una distribución de cargas está relacionado con esa distribución mediante la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 \phi_r = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (3-61)$$

donde el primer miembro es el operador laplaciano del potencial eléctrico y $\rho(r)$ a la densidad de carga. En el

caso de una distribución de cargas simétricamente esférica el potencial depende únicamente del radio y la ecuación de Poisson toma la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_r}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (3-62)$$

De esta ecuación podría obtenerse el valor de r_D , pero previamente se requiere conocer la densidad de carga $\rho(r)$.

Para determinar el valor de la densidad de carga en un punto dado se requiere otra ecuación. Debye y Hückel propusieron que la densidad de carga en cualquier punto debe ser considerada como resultado de la interacción electrostática entre el ión central y su atmósfera iónica por un lado y la agitación térmica que tiende a desordenar ese sistema por el otro.

La variación de energía asociada al proceso de traer un contraión de carga $z_c e^-$ desde una distancia infinita hasta una distancia r de un ión central de carga ze^- es

$$\Delta E = z_c e^- \phi_r \quad (3-63)$$

donde ϕ_r es el potencial generado por el ión central.

Debye y Hückel postularon que los iones que cumplen con la (3 - 63) a la temperatura T presentan una distribución de Boltzmann. Sea N_r el número de iones por unidad de volumen de la solución para los cuales el potencial es ϕ_r y N_0 el número de iones por unidad de volumen de la solución para los cuales el potencial es cero.

$$\frac{N_r}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3-64)$$

$k = R/N_A$ es la constante de Boltzmann y N_A es el Número de Avogadro.

Reemplazando la (3 - 63) en la (3 - 64)

$$\frac{N_r}{N_0} = e^{-\frac{z_c e^- \phi_r}{kT}} \quad (3-65)$$

La densidad de carga $\rho(r)$ viene medida por el número de iones por unidad volumen. En nuestro caso el número total de iones por unidad de volumen lo podemos expresar como el número de cationes N_+ más el número de aniones N_- presentes en la unidad de volumen. Esto es

$$\rho(r) = N_+ z_+ e^- + N_- z_- e^- \quad (3 - 66)$$

Si bien se coloca el signo más entre los términos del segundo miembro, debe tenerse presente que z_+ tendrá signo positivo por ser el número de cargas de cada catión y z_- tendrá signo negativo al ser el número de cargas de cada anión.

$$\rho(r) = N_{0+} z_+ e^- \exp\left[-\frac{z_+ e^- \phi_r}{kT}\right] + N_{0-} z_- e^- \exp\left[-\frac{z_- e^- \phi_r}{kT}\right] \quad (3 - 67)$$

Analicemos el significado de los exponentes de la (3 - 67). Los numeradores representan la energía debida a las interacciones electrostáticas mientras kT es la energía de cada ión debida a la temperatura T y es esta energía la que tiende a dispersar a los iones unos respecto de los otros. Si kT tiene un valor pequeño respecto de la energía de integración electrostática, predominará esta última y los iones terminarán uniéndose en una estructura cristalina determinada. Como en nuestro caso los iones se mantienen en solución debemos aceptar que kT es mucho mayor que las energías debidas a las interacciones electrostáticas. Aceptar esta hipótesis implica que los exponentes de e son muy pequeños los que nos permite simplificar la (3 - 67) usando el desarrollo $e^x = 1 + x + \dots$ y escribir

$$\rho(r) = (N_{0+} z_+ + N_{0-} z_-) e^- - (N_{0+} z_+^2 + N_{0-} z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r}{kT} + \dots \quad (3 - 68)$$

donde los puntos suspensivos representan los términos menores que se desprecian.

En las proximidades del ión central hay un número mayor de contraiones. Esta distribución no uniforme es la que origina el potencial eléctrico. En la zona donde el potencial eléctrico es nulo, la distribución de iones es uniforme y como la solución es eléctricamente neutra, el número de cationes con potencial cero multiplicado por la carga de cada catión debe ser igual y de signo contrario al número de aniones con potencial cero multiplicado por la carga del anión y, por lo tanto, el primer término del segundo miembro es cero. En general, no ocurrirá lo mismo si las cargas de los

iones se elevan al cuadrado, con lo que la (3 - 68) se simplifica a

$$\rho(r) = -(N_{0+} z_+^2 + N_{0-} z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r}{kT} \quad (3 - 69)$$

Para simplificar la suma encerrada entre paréntesis, Debye y Hückel recurrieron al concepto de fuerza iónica.

Recordemos que N_{0+} y N_{0-} son, respectivamente, los números de cationes y aniones por unidad de volumen, que están a una distancia considerable del ión central de modo que su potencial se considera cero. De modo que si los dividimos por el número de Avogadro N_A obtenemos el número de moles de cada especie iónica por unidad de volumen. Por lo tanto dividiendo y multiplicando la (3 - 69) por N_A y llamando c_+ y c_- a las concentraciones molares de cationes y aniones

$$\rho(r) = -(c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} \quad (3 - 70)$$

Si llamamos ρ_s a la densidad del solvente y despreciamos la pequeña variación de volumen causado por la presencia del electrolito podemos reemplazar las respectivas concentraciones de los iones por sus molaridades estequiométricas. Para ello debemos recordar que la molalidad es el número de moles por kilogramo de disolvente y que la masa de disolvente es $\rho_s V$. Por ello al multiplicar y dividir el paréntesis por ρ_s obtenemos

$$\rho(r) = -\rho_s \left(\frac{c_+}{\rho_s V} z_+^2 + \frac{c_-}{\rho_s V} z_-^2 \right) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} = -\rho_s (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT}$$

y multiplicando y dividiendo por 2

$$\rho = -\rho_s 2 \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} \quad (3 - 71)$$

con lo que podemos introducir la expresión de la fuerza iónica dada por la (3 - 56)

$$\rho(r) = -\rho_s 2 I e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} \quad (3 - 72)$$

Si multiplicamos y dividimos el segundo miembro por N_A nos queda una expresión en la cual el $N_A^2 e^{-(2)}$ es la constante de Faraday al cuadrado \mathcal{F}^2 y en el denominador $k.N_A$ es la constante R . Por lo tanto

$$\rho(r) = -\rho_s 2l \frac{\mathcal{F}^2}{RT} \phi_r \quad (3-73)$$

y haciendo

$$\kappa^2 = \rho_s 2l \frac{\mathcal{F}^2}{RT} \quad (3-74)$$

obtenemos

$$-\rho(r) = \kappa^2 \phi_r \quad (3-75)$$

Encontramos así la expresión que nos da la densidad de carga en función del potencial. Ambas magnitudes son proporcionales aunque de signo negativo. Reemplazando este valor en la ecuación de Poisson (3-62)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_r}{dr} \right) - \kappa^2 \phi_r = 0$$

si sustituimos $\phi_r = v/r$, la (3-75) se reduce a

$$\frac{d^2 v}{dr^2} - \kappa^2 v = 0 \quad (3-76)$$

cuya solución es del tipo

$$v = A \exp[-\kappa r] + B \exp[\kappa r] \quad (3-77)$$

donde A y B son constantes arbitrarias. Por lo tanto

$$\phi_r = A \frac{\exp[-\kappa r]}{r} + B \frac{\exp[\kappa r]}{r} \quad (3-78)$$

La regla de L'Hôpital nos permite encontrar que el segundo término del segundo miembro tiende a infinito cuando $r \rightarrow \infty$. Sin embargo, el potencial debe permanecer finito a medida que $r \rightarrow \infty$. Por lo tanto, este término, si bien es solución matemática, no tiene sentido físico, lo que nos lleva a hacer $B = 0$ y

$$\phi_r = A \frac{\exp[-\kappa r]}{r} \quad (3-79)$$

Desarrollando la función exponencial en serie y, dado que el exponente es pequeño, tomando en cuenta sólo los dos primeros términos de la serie

$$\phi_r = A \left(\frac{1 - \kappa r}{r} \right) = \frac{A}{r} - A\kappa \quad (3-80)$$

Si en la solución se encontrase únicamente el ión central, la concentración es cero y $\kappa = 0$. En este caso el potencial en un punto cualquiera a una distancia r será el causado por el ión central

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \frac{z_+ e^-}{r}$$

pero cuando $\kappa = 0$, la (3-80) toma la forma

$$\phi_r = \frac{A}{r}$$

de aquí que podamos encontrar el valor de A

$$A = \frac{z_+ e^-}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \quad (3-81)$$

y ϕ_r , ecuación (3-80), toma la forma

$$\phi_r = \frac{z_+ e^-}{4\pi\epsilon_{H_2O} r} - \frac{z_+ e^- \kappa}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \quad (3-82)$$

Combinando esta ecuación con la (3-60) se puede encontrar el valor de r_D .

Supongamos que todos los iones presentes en la solución están cargados excepto el que va a constituir el ión central positivo. El trabajo para cargar al ión positivo en presencia del resto trayendo la carga desde una distancia a es

$$W' = \int_0^q \phi_a dq \quad (3-83)$$

Pero, como la carga del ión es $z_+ e^-$, $dq = e^- dz_+$. Aplicando la (3-82) para $r = a$, obtenemos

$$W' = \int_0^{z_+} \left(\frac{z_+ e^-}{4\pi\epsilon_{H_2O} a} - z_+ \frac{z_+ e^- \kappa}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \right) dz_+$$

$$= \left(\frac{e^-}{4\pi\epsilon_{H_2O} a} - \frac{e^- \kappa}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \right) \int_0^{z_+} dz_+$$

$$W'_m = \frac{(z_+ e^-)^2}{8\pi\epsilon_{H_2O} a} - \frac{(z_+ e^-)^2 \kappa}{8\pi\epsilon_{H_2O}} \quad (3 - 84)$$

En esta ecuación el primer término del segundo miembro representa la energía propia del ión central y el segundo la energía de interacción con los demás iones. Esta es precisamente, la energía de Gibbs extra de un solo ión positivo debido a la presencia de otros iones.

Para un mol de electrolito hemos escrito

$$W'_m = -\Delta G_m = RT \ln \gamma_{\pm} \quad (3 - 57)$$

para un mol de cationes será

$$W'_{m_+} = -\Delta G_{m_+} = RT \ln \gamma_+ \quad (3 - 85)$$

y dividiendo por N_A se obtiene para un sólo catión

$$W' = k T \ln \gamma_+ \quad (3 - 86)$$

de modo que

$$kT \ln \gamma_+ = - \frac{(z_+ e^-)^2 \kappa}{8\pi\epsilon_{H_2O}} \quad (3 - 87)$$

si el ión fuera negativo

$$kT \ln \gamma_- = - \frac{(z_- e^-)^2 \kappa}{8\pi\epsilon_{H_2O}} \quad (3 - 88)$$

El coeficiente de actividad iónica media puede calcularse a partir de la ecuación (3 - 54)

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \quad (3 - 54)$$

si tomamos logaritmos

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

y de las ecuaciones (3 - 87) y (3 - 88)

$$\nu \ln \gamma_{\pm} = - \frac{e^{-(2)} \kappa}{8\pi\epsilon_{H_2O} kT} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \quad (3 - 89)$$

Como el electrolito es eléctricamente neutro, se debe cumplir

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \quad (3 - 90)$$

$$\text{multiplicando por } z_+ : \quad \nu_+ z_+^2 = -\nu_- z_- z_+$$

$$\text{multiplicando por } z_- : \quad \nu_- z_-^2 = -\nu_+ z_+ z_-$$

Sumando miembro a miembro estas dos últimas igualdades

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

Reemplazando en la (3 - 89) □

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{e^{-(2)} \kappa}{8\pi\epsilon_{H_2O} kT} z_+ z_- = \frac{\mathcal{F}^2 \kappa}{8\pi\epsilon_{H_2O} N_A RT} z_+ z_- \quad (3 - 91)$$

pasando a logaritmos decimales y reemplazando κ por su valor de la (3 - 74)

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{1}{(2.303) 8\pi N_A} \left(\frac{\mathcal{F}^2}{\epsilon_{H_2O} RT} \right)^{3/2} \left(\sum_i m_i z_i^2 \right)^{1/2} z_+ z_- \quad (3 - 92)$$

Los dos primeros factores del segundo miembro son constantes y el tercero es la raíz cuadrada de la fuerza iónica I . Por lo tanto, para el agua, a 25 °C ($\epsilon_{H_2O} = 78,54$) y

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = 0,5092 z_+ z_- I^{1/2} \quad (3 - 93)$$

Tanto la (3 - 92) como la (3 - 93) se conocen como *ley límite de Debye - Hückel*. Esta ley predice que el logaritmo del coeficiente de actividad iónica media es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica de la solución. La pendiente de la recta es negativa debido a que el factor de proporcionalidad, el producto de

los valores numéricos de las cargas de los iones, es negativo ya que z_- es negativa.

Las predicciones de la ley límite de Debye - Hückel se ajustan muy bien para soluciones diluidas de

electrolitos fuertes. Precisamente, el término “ley límite” se aplica por las mismas razones que en el caso de la ecuación del gas ideal.

Molalidad estequiométrica	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
HNO ₃	0,965	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,876
HBr	0,966	0,929	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	1,170	1,670
HCl	0,966	0,928	0,905	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
H ₂ SO ₄	0,820	0,643	0,545	0,455	0,341	0,266	0,210	0,155	0,131	0,125	0,142
NaOH	0,966	0,931	0,899	0,860	0,818	0,766	0,720	0,693	0,679	0,700	0,771
KOH	0,967	0,920	0,900	0,860	0,824	0,798	0,765	0,728	0,756	0,888	1,081
NaCl	0,966	0,929	0,904	0,875	0,825	0,778	0,732	0,679	0,656	0,670	0,719
KCl	0,965	0,927	0,901	0,872	0,815	0,769	0,717	0,650	0,605	0,575	0,573
KI	0,965	0,927	0,905	0,880	0,841	0,776	0,731	0,675	0,646	0,641	0,657
KBr	0,965	0,927	0,903	0,872	0,822	0,771	0,721	0,657	0,617	0,596	0,600
NaBr	0,966	0,934	0,914	0,887	0,844	0,800	0,740	0,695	0,686	0,734	0,826
NaNO ₃	0,966	0,929	0,901	0,871	0,819	0,758	0,702	0,615	0,548	0,481	0,438
ZnCl ₂	0,881	0,789	0,731	0,667	0,628	0,575	0,459	0,394	0,337	0,282	-
CaCl ₂	0,885	0,789	0,732	0,669	0,584	0,531	0,482	0,457	0,509	0,807	1,550
Na ₂ SO ₄	0,887	0,778	0,714	0,641	0,531	0,450	0,360	0,270	0,200	-	-
ZnSO ₄	0,734	0,477	0,387	0,298	0,202	0,148	0,104	0,063	0,044	0,035	0,041
MgSO ₄	0,734	0,478	0,399	0,319	0,220	0,180	0,129	0,088	0,064	0,055	0,064
AlCl ₃	0,853	0,716	0,632	0,541	0,429	0,389	0,353	0,384	0,621	-	-
LaCl ₃	0,853	0,716	0,637	0,552	0,417	0,356	0,298	0,303	0,387	0,954	-
In ₂ (SO ₄) ₃	0,422	0,160	0,111	0,080	0,035	0,025	0,021	0,014	-	-	-
Ce ₂ (SO ₄) ₃	0,421	0,159	0,171	0,112	0,063	0,041	-	-	-	-	-
Ca(NO ₃) ₂	0,880	0,770	0,709	0,637	0,540	0,479	0,380	0,350	-	-	-

Figura 3-9. Coeficientes de actividad iónica media de soluciones acuosas a 25 °C

Con posterioridad a los trabajos de Debye y Hückel se realizaron varios intentos por mejorar la teoría del comportamiento de las soluciones de electrolitos. En ellos se tomaron en cuenta factores que la teoría original había aproximado, por ejemplo el tamaño relativo de los iones, la linealización de las expresiones exponenciales, las interacciones ión - dipolo entre los iones y las moléculas de solvente, y se reemplazó la permitividad relativa del solvente por la de la solución. Entre las ecuaciones que se propusieron que reciben el nombre de *ecuaciones ampliadas* se encuentran las propuestas por Onsager, el mismo Hückel y la de Brønsted. En esas ecuaciones se introducen factores adicionales para corregir defectos parciales de la teoría. Así por ejemplo, la ecuación de Hückel es

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C'I$$

en la cual \hat{a} es la distancia media de aproximación máxima de los iones en solución B y C' son constantes.

La ecuación de Brønsted es del tipo

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I} + CI$$

en ella, C es una constante del electrolito considerado.

El problema de todas estas ecuaciones es que no pueden cuantificar las interacciones eléctricas entre los iones que forman la atmósfera iónica.

Un estudio más particularizado de la ley límite de Debye - Hückel, sus ampliaciones y sus aplicaciones para el estudio de la conductividad eléctrica, solubilidad, coeficiente osmótico de las soluciones de electro-

litos puede consultarse en Glasstone S. Tratado de Química - Física. 3a. ed. Aguilar. Madrid. 1972.

3 – 12. Fuerza iónica y coeficientes de actividad.

La importancia de la utilización de la fuerza iónica ha sido demostrada por Lewis y Randall quienes han encontrado que, para soluciones diluidas de electrolitos fuertes, aquellos que liberan iones de las mismas cargas – por ejemplo, KCl, NaCl, LiBr, HCl – tienen los mismos coeficientes de actividad en soluciones de la misma fuerza iónica. Algunos de esos coeficientes de actividad iónica media en solución acuosa se muestran en la tabla de la Figura 3 - 9.

Los electrolitos que al disociarse liberan iones con cargas múltiples tienen efectos más pronunciados sobre los coeficientes de actividad de esos iones que los electrolitos que liberan iones con una sola carga.

Bibliografía

Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. Sixth edition. Oxford University Press. Oxford. 1999.

Díaz Peña, M. Roig Muntaner, A. *Tratado general de Química Física* Tomo IV. Ed. Alhambra. Madrid. 1969

Glasstone, S. *Termodinámica para Químicos*. 5ª. Edición. Ed. Aguilar. Madrid. 1969

Hougen, O. Watson, K. M. Ragatz, R. A. *Principios de los procesos químicos*. Vol. II. *Termodinámica*. Ed. Reverté. Barcelona. 1994.

Klotz, M. Rosemberg, R. M. *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*. 5th. Edition. John Wiley & Sons. New York. 1994.

Wentworth, W.E. – Ladner, S. J., *Fundamentos de química física*. Editorial Reverté S.A. Barcelona. 1975.

Laidler, K.J, - Meiser; J. H. *Fisicoquímica*. Primera edición en español. C.E.C.S.A. México (1997).

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

3 - 1. Enuncie la ley de Raoult

3 - 2. ¿A qué se llama solución ideal?

3 - 3. Demostrar que al formarse una solución ideal no hay efecto térmico alguno.

3 - 4. Sobre la base de la ecuación

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{RT}$$

deducir que las soluciones ideales se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de los constituyentes.

3 - 5. ¿Qué forma toma la ecuación de Duhem - Margules si se supone que el vapor de un solvente se comporta como gas ideal?

3 - 6. Demostrar que si la Ley de Raoult es aplicable a un constituyente de una solución binaria líquida a cualquier composición, también es aplicable al otro.

3 - 7. ¿A qué se llama volatilidad de un componente en una solución?

3 - 8. ¿Qué establece la ley de Henry?

3 - 9. Demostrar que la solubilidad de un gas en una solución ideal disminuye con el aumento de la temperatura.

- 3 - 10.** ¿Qué relación existe entre el ascenso ebulloscópico de una solución ideal de soluto no volátil y su concentración?
- 3 - 11.** ¿Qué entiende por presión osmótica?
- 3 - 12.** ¿Qué establece la ecuación de van't Hoff para la presión osmótica? ¿En qué casos es válida?
- 3 - 13.** ¿Qué entiende por propiedades constitutivas, aditivas y coligativas?
- 3 - 14.** Indique si la presión parcial que ejerce un gas en una mezcla gaseosa ideal es una propiedad constitutiva o coligativa. Justifique su respuesta.
- 3 - 15.** ¿Cómo se puede medir la actividad de una especie iónica?
- 3 - 16.** ¿Cómo se define la molalidad iónica media de un electrolito?
- 3 - 17.** ¿Qué determina la longitud de Debye?
- 3 - 18.** ¿Cómo se define la fuerza iónica de un electrolito?
- 3 - 19.** ¿Cuál es la expresión de la ley límite de Debye - Hückel?
- 3 - 2.** El descenso relativo de la presión de vapor de una solución de benzaldehído en éter a 15 °C es 0,132. Calcular la fracción molar del éter en la misma.
- 3 - 3.** La presión de vapor del alcohol etílico a 40 °C es 135,3 *torr*. Cuál será la fracción molar de la glicerina en solución alcohólica si dicha solución tiene, a la misma temperatura, una presión de vapor de 133,5 *torr*. Suponer comportamiento ideal.
- 3 - 4.** Utilizando la ecuación de Duhem - Margules demostrar que si la ley de Raoult es aplicable a un componente de una solución binaria es aplicable también al otro.
- 3 - 5.** Las presiones de vapor del benceno y del tolueno, puros, a 30 °C son 118,2 y 36,7 *torr* respectivamente. Las sustancias tienen una estructura química tan parecida que las mezclas de ambas son prácticamente ideales, ¿qué composición en peso tiene una solución líquida cuya presión de vapor a 30°C es de 80,0 *torr*?
- 3 - 6.** La composición del aire, en volumen es 78,06 % de N₂; 21,00 % de O₂ y el resto constituido por gases inertes. Los coeficientes de absorción del N₂ y del O₂ en agua a 20 °C son 0,0150 y 0,0280, respectivamente. Calcular la composición molar de los gases disueltos en agua saturada de aire a 20 °C suponiendo que los gases se comportan idealmente (despreciar la solubilidad de los gases inertes en agua)
- 3 - 7.** La solubilidad del nitrógeno gaseoso puro en agua a 25 °C es de $6,82 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Calcular la concentración del nitrógeno disuelto en el agua en CNPT, sabiendo que la presión parcial de ese gas en el aire es de 0,785 atm.
- 3 - 8.** La constante crioscópica del agua es 1,86 °C/m. Esto significa que una solución 1 molar de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un descenso en el punto de congelación del agua de 1,86 °C. Calcular la molalidad de una solución acuosa de sacarosa que a 25 °C reduce la presión de vapor del agua de 23,76 *torr* a 22,98 *torr*
- 3 - 9.** Calcular a qué temperatura solidificará una solución acuosa que contiene 1,7100g de lac-

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

3 - 1. La presión de vapor del agua a 20 °C es 17,535 *torr*. Al disolver isotérmicamente una cierta masa de glucosa en agua a esa temperatura, la presión de vapor de la solución desciende a 17,290 *torr*. Calcular la fracción molar de la glucosa en esa solución

tosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 3600g de agua. La lactosa o azúcar de leche es un sólido no electrolito, no volátil cuya masa molar es 342,0 g/mol

3 - 10. La constante ebulloscópica del agua es 0,52 °C/m. Esto significa que una solución 1 molar de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un aumento en el punto de ebullición del agua de 0,52 °C. Sobre esta base, calcular a que temperatura hervirá la solución del ejercicio anterior bajo la presión de 1 atm.

3 - 11. La constante crioscópica del ácido acético es 3,90 °C/m; la del agua 1,86 °C/m. Calcular cuál es el punto de fusión del ácido acético puro sabiendo que una solución de 0,4 moles de etanol en 780 g de acético tiene un punto de fusión que es 15,0 °C mayor que una solución de 0,215 m de etanol (C_2H_5OH) en agua.

3 - 12. La presión osmótica de la sangre es bastante elevada, alrededor de 7,8 atm a 37 °C. Calcular la concentración molar de una solución acuosa de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) que sea isotónica con la sangre.

3 - 13. Una muestra de 7,85 g de un compuesto orgánico 93,75 % de C y 6,25 % de H, se disuelve en 301g de benceno produciendo un descenso crioscópico de 1,05 °C. Calcular la masa molar del compuesto y su fórmula molecular sabiendo que la constante crioscópica es 5,12 °C/m.

3 - 14. Calcular la molalidad iónica media de una solución de Na_3PO_4 0,01 m.

3 - 15. El radio medio del átomo de hidrógeno en su estado fundamental es $0,529 \times 10^{-10}$ m. Calcular el potencial eléctrico generado por el protón en ese radio sabiendo que su carga es $1,602 \times 10^{-19}$ C.

3 - 16. Calcular la molalidad iónica media y la fuerza iónica de una solución 0,05 m de $Cu(NO_3)_2$.

3 - 17. Suponiendo aplicable la ley límite de Debye - Hückel calcular el valor de γ_{\pm} en soluciones acuosas 10^{-4} m de HCl, $CaCl_2$ y $ZnSO_4$ a 25 °C.

3 - 18. A 25 °C la constante de disociación del ácido acético es $1,75 \times 10^{-5}$. Utilizando la ley límite de Debye - Hückel calcular el grado de disociación en soluciones 0,010; 0,10 y 1,0 molal.

3 - 19. Por extrapolación de las solubilidades experimentales de cloruro de talio (I) en agua a 25 °C, en presencia de diversos electrolitos se encuentra un valor límite para m_{\pm} de 0,01422. En presencia de KCl 0,025 molal, la solubilidad del TlCl es 0,00869 molal. Calcular el coeficiente de actividad iónica media del TlCl en esta solución.

3 - 20. Demostrar que la variación de energía libre de una solución al pasar de una concentración molal m de un soluto a otra m' es igual a

$$\Delta G = \nu RT \ln \frac{a'}{a} = \nu RT \ln \frac{\gamma' m'}{\gamma m}$$

donde ν es el número de iones gramo formado por mol de soluto electrolítico disuelto y las a , m , y γ son las actividades, molalidades y coeficientes de actividad respectivamente.

3 - 21. Demostrar que el coeficiente de actividad iónica media deducido de la ecuación de Debye - Hückel se puede escribir de la forma

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1,824 \times 10^6}{\nu(DT)^{3/2}} \sum \nu_i z_i^2 \sqrt{I}$$

3 - 22. Calcular los valores de A y B de la ecuación de Debye - Hückel, a 25 °C, para el alcohol metílico como disolvente, sabiendo que su constante dieléctrica es 31,5. Indique la expresión para el coeficiente de actividad iónica media del cloruro de zinc en soluciones de ese alcohol moderadamente diluidas en función de la fuerza iónica. La densidad del alcohol metílico a 25 °C es 0,790 g.cm⁻³

3 - 23. Demostrar que si $\gamma_{1,1}$ es el coeficiente de actividad iónica media de un electrolito univalente y γ es el de otro electrolito con iones de valencia z_+ y z_- a la misma fuerza iónica, la ley límite de Debye - Hückel exige que

$$\gamma = \gamma_{1,1}^{z_+ z_-}$$

3 - 24. La solubilidad del sulfato de bario en agua a 25 °C es de $9,56 \times 10^{-6}$ mol/litro. Calcular la solubilidad de esa sal en presencia de (a) cloruro de

sodio 0,01 molar suponiendo que la distancia promedio de máxima aproximación de los iones es $3 \times 10^{-10} m$.