

Capítulo

8

Disoluciones reales

8.1 DISOLUCIONES NO ELECTROLÍTICAS

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

8.5 Solución: Como

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = e^{9.8993} = 19910.45 \text{ Pa}$$

tenemos

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{11332.40 \text{ Pa}}{19910.45 \text{ Pa}} = 0.5691$$

Como la fracción molar vale $x_{\text{agua}} = 1 - 0.05 = 0.95$, el coeficiente de actividad es

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.5691}{0.95} = 0.599$$

8.6 Solución: La disminución del punto de congelación viene dada por

$$\Delta T_{\text{fusión}} = -K_f^{\text{H}_2\text{O}} \gamma m_{\text{solutio}}$$

de donde deducimos

$$\gamma = -\frac{\Delta T_{\text{fusión}}}{K_f^{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{solutio}}} = \frac{0.153 \text{ K}}{1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot \frac{25 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ kg}}} = 0.192$$

8.7 Solución: En disoluciones diluidas $\frac{x}{M} \rightarrow 0$, y podemos despreciar a partir del segundo término, quedando en la forma

$$\frac{\pi}{RTx} = \frac{1}{M} + B' x$$

Por tanto, efectuando un ajuste de $\frac{\pi}{RTx}$ frente a x obtendremos una recta de cuya ordenada en el origen deducimos $\frac{1}{M}$, obteniendo el peso molecular de la macromolécula. En la Figura 8.11 vemos el resultado del ajuste y a partir de la ordenada en el origen deducimos que el peso molecular de la macromolécula es 68068.88 g/mol.

8.8 Solución: Los volúmenes molares de las sustancias puras no son equivalentes a los volúmenes molares de las sustancias cuando son un componente de una mezcla. La razón hay que buscarla en las estructuras locales que se forman cuando una molécula de un componente se ve rodeada por moléculas del otro componente. La naturaleza de las interacciones de las moléculas de 1 con las de 2 no tienen por qué ser equivalentes a las del componente 1 rodeadas de moléculas iguales o las del 2 rodeadas de otras iguales a ella. Es decir, si definimos volumen molar parcial como el cambio de volumen de un componente en una disolución cuando se agrega 1 mol de ese componente, entonces el volumen total viene dado por

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

donde \bar{V}_i es el volumen molar parcial del componente i , dado por

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_2}$$

y finalmente, la expresión equivalente es

$$\bar{V}_{\text{real}} = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 = x_1 \bar{V}_1 + (1 - x_1) \bar{V}_2$$

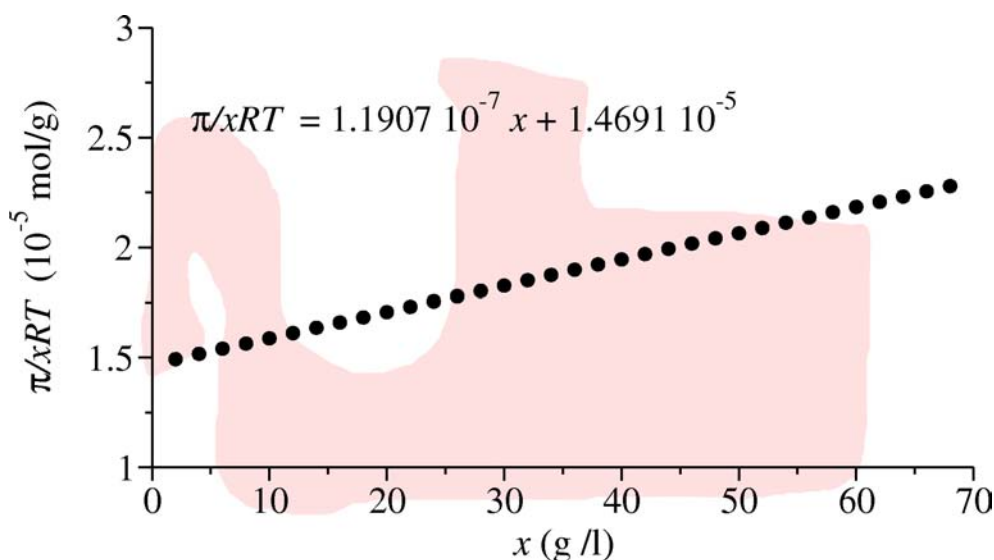


Figura 8.11

8.9 Solución: Como

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial P} dP + \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2$$

a P y T constantes las variaciones del número de moles generan una variación en las propiedades, como el volumen, que viene dada para una mezcla binaria por

$$dV = \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2$$

Como

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

y diferenciando a T y P constantes tenemos

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2$$

y por comparación de las dos ecuaciones para dV

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$$

o dividiendo por $n_1 + n_2$ tenemos la expresión equivalente

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0$$

8.10 Solución: A partir de la ecuación de Gibbs-Dunhem tenemos

$$n_{\text{H}_2\text{O}} d\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{compuesto}} d\bar{V}_{\text{compuesto}} = 0$$

es decir

$$\int_i^f d\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{n_{\text{compuesto}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \int_i^f d\bar{V}_{\text{compuesto}}$$

Para 1000 g de referencia,

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18.02} = 55.49 \text{ mol}$$

y por definición $n_{\text{compuesto}} = m$. Por otro lado el valor inicial de $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ es el correspondiente al agua pura que vale $18.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Integrando y haciendo uso de las relaciones introducidas tenemos

$$\begin{aligned}\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} &= 18.07 + \int_0^m \frac{m}{55.49} 0.176 \, dm = 18.07 + \frac{m^2}{2 \cdot 55.49} 0.176 \\ &= (18.07 + 1.58 \cdot 10^{-3} m^2) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- 8.11 Solución:** Si trazamos la tangente a la curva del volumen medio frente al número de moles de ácido acético en el punto $n_{\text{HAc}} = 0.4$ y determinamos las ordenadas correspondientes, obtenemos

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 17.5 \text{ cm}^3 \text{ mol} \quad y \quad \bar{V}_{\text{HAc}} = 65 \text{ cm}^3 \text{ mol}$$

con lo que el volumen viene dado por

$$V = 0.7 \cdot 17.5 + 0.3 \cdot 65 = 31.75 \text{ cm}^3$$

y el volumen correspondiente a los componentes por separado es

$$V = 0.7 \cdot 18.07 + 0.3 \cdot 55 = 29.15 \text{ cm}^3$$

Por tanto la variación de volumen debido a la mezcla viene dado por

$$\Delta V = 31.75 - 29.15 = 2.6 \text{ cm}^3$$

- 8.12 Solución:** De la definición de volumen molar parcial

$$\bar{V}_{\text{HAc}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{\text{H}_2\text{O}} = 57.9286 - 2 \cdot 16.0714 n = 57.9286 - 32.1428 n$$

Cuando $n = 0$, tenemos $m = 0$ y cuando $n = 1$ entonces $m = 1$, por tanto, tenemos

$$\begin{aligned}m = 0 & \quad \bar{V}_{\text{HAc}} = 57.9286 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ m = 1 & \quad \bar{V}_{\text{HAc}} = 25.7858 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- 8.13 Solución:** 55.49 moles de H_2O suponen

$$55.49 \text{ mol} \cdot 18.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 1000 \text{ cm}^3$$

1 mol de HAc ocupa un volumen de $55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, por tanto, el volumen que corresponde a los componentes por separado es de

$$V = (1000 + 55) \text{ cm}^3 = 1055 \text{ cm}^3$$

En la disolución, el volumen molar de HAc $m = 1$, es

$$\bar{V}_{\text{HAc}} = 57.9286 - 32.1428 n$$

y para $m = 1$ tenemos

$$n = 1 \quad \bar{V}_{\text{HAc}} = 25.7858 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

por tanto, el volumen en la disolución es

$$V = (1000 + 25.7858) \text{ cm}^3 = 1025.7858 \text{ cm}^3$$

de donde deducimos el cambio de volumen debido a la disolución

$$\Delta V = 1025.7858 \text{ cm}^3 - 1055 \text{ cm}^3 = -30 \text{ cm}^3$$

- 8.14 Solución:** Como consecuencia del paso de los iones pequeños a través de la membrana si pasan y molar de

iones Na^+ al compartimento de la proteína tendrán que ir acompañados por otros tantos iones Cl^- para mantener la electroneutralidad. Como el equilibrio se alcanza cuando la energía libre de todas las especies a las que la membrana es permeable son iguales a ambos lados de aquella tenemos

$$G_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 1}} = G_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}}$$

La definición de energía libre de Gibbs permite escribir

$$G = G^0 + RT \ln a$$

siendo a la actividad, con lo que tenemos

$$a_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 1}} = a_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}}$$

que podemos escribir como

$$a_{\text{Na}^+}^{\text{compartimento 1}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^{\text{compartimento 1}} = a_{\text{Na}^+}^{\text{compartimento 2}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^{\text{compartimento 2}}$$

Ahora bien, si concretamos las actividades de los diferentes iones tenemos

$$(Zx_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 1}} + y)(y) = (x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}} - y)(x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}} - y)$$

de donde podemos deducir el número de iones que han pasado a través de la membrana

$$y = \frac{(x_{\text{Cl}^-}^{\text{compartimento 2}})^2}{Zx_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 1}} + 2x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}}}$$

Por tanto la composición viene dada por

proteína \Rightarrow no ha variado

$$\begin{aligned} \text{Cl}^- &\Rightarrow \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{compartimento 2}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{compartimento 1}}} = \frac{x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}} - y}{y} \\ &= \frac{Z \cdot x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 1}} + x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}}}{x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}}} = 1 + \left(\frac{\text{Na}^+_{\text{compartimento 1}}}{\text{Na}^+_{\text{compartimento 2}}} \right)_{\text{inicial}} \end{aligned}$$

donde hemos hecho uso de la expresión obtenida anteriormente para y .

8.15 Solución: Dado que la proteína tiene una carga de 4, tenemos

$$[\text{Na}^+] = 4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Si designamos por y la concentración de NaCl transferida al compartimento que contiene la proteína, hasta alcanzar el equilibrio, $x_{\text{Cl}^-}^{\text{compartimento 2}}$ la concentración de cloruro y sodio transferidos al compartimento que contiene la proteína, Z la carga de la proteína y $x_{\text{Cl}^-}^{\text{compartimento 1}}$ la concentración de Na^+ en el compartimento de la proteína inicialmente, asociado a la proteína, tenemos

$$y = \frac{(x_{\text{Cl}^-}^{\text{compartimento 2}})^2}{Zx_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 1}} + 2x_{\text{NaCl}}^{\text{compartimento 2}}} = \frac{(50 \cdot 10^{-3} \text{ M})^2}{3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 2 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ M}} = 22.32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Así pues, las concentraciones en el compartimento de la proteína (1) y en el compartimento que contenía NaCl inicialmente (2), vienen dadas por

$$\text{compartimento 1 : } [\text{proteína}^{4-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{Na}^+] = 4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 22.32 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 44.32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 22.32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{compartimento 2 : } [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 50 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 22.32 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 27.68 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- 8.16 Solución:** Si analizamos la expresión de la relación entre las concentraciones de los iones a ambos lados de la membrana, concluimos que para que el primer miembro se aproxime lo más posible a la unidad es preciso que las concentraciones de Na^+ sean iguales a ambos lados de la membrana o como alternativa que la relación

$$\left(\frac{\text{Na}^+_{\text{compartimento 1}}}{\text{Na}^+_{\text{compartimento 2}}}_{\text{inicial}} \right) \ll \varepsilon$$

siendo ε un infinitésimo. Si a su vez analizamos las condiciones en que se puede materializar la anterior condición, observamos que

- Una forma de conseguir una baja concentración de Na^+ en el compartimento de la proteína, ($\text{Na}^+_{\text{compartimento 1}}$), es mantener baja la concentración de la macromolécula, haciendo que inicialmente la concentración de Na^+ sea pequeña.
- Otra forma de mantener baja la concentración inicial de Na^+ es controlar con el pH la carga de la proteína, que se anula en el punto isoeléctrico.
- En el otro compartimento, donde la proteína está ausente, interesa mantener la concentración de $\text{Na}^+_{\text{compartimento 2}}$ lo más elevada posible, para lo que la fuerza iónica sea alta.

- 8.17 Solución:** La concentración de proteína es

$$[\text{proteína}] = \frac{65 \text{ g}}{65000 \text{ g mol}^{-1}} = 10^{-3} \text{ M}$$

Las concentraciones iniciales de los iones vienen dadas por

$$[\text{Cl}^-]_{\text{dentro}} = 0$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{dentro}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{fuera}} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{fuera}} = 0.1 \text{ M}$$

La concentración de iones que pasan de afuera hacia dentro es

$$y = \frac{(x_{\text{Cl}^-}^{\text{fuera}})^2}{Zx_{\text{NaCl}}^{\text{dentro}} + 2x_{\text{NaCl}}^{\text{fuera}}} = \frac{(0.1 \text{ M})^2}{6 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 2 \cdot 0.1 \text{ M}} = 48.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

por lo que las concentraciones una vez alcanzado el equilibrio son

$$[\text{Cl}^-]_{\text{dentro}} = 48.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{dentro}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 48.5 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 54.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{fuera}} = [\text{Na}^+]_{\text{fuera}} = 0.1 \text{ M} - 48.5 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 0.0515 \text{ M}$$

por lo que las diferencias entre las concentraciones de los iones a ambos lados de la membrana son pequeñas.

8.2 DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

8.26 Solución: La variación de entalpía viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} &= \Delta H_f^{\circ}(\text{AgCl, s}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{K}^+, \text{ac}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{NO}_3^-, \text{ac}) \\ &\quad - \Delta H_f^{\circ}(\text{NO}_3^-, \text{ac}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{ac}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{K}^+, \text{ac}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}^-, \text{ac}) \\ &= -127 - 252.4 - 207.4 + 207.4 - 105.6 + 252.4 + 167.2 = -65.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

8.27 Solución: La variación de energía libre de Gibbs viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} &= \Delta G_f^{\circ}(\text{AgCl, s}) + \Delta G_f^{\circ}(\text{K}^+, \text{ac}) + \Delta G_f^{\circ}(\text{NO}_3^-, \text{ac}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{NO}_3^-, \text{ac}) \\ &\quad - \Delta G_f^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{ac}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{K}^+, \text{ac}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{Cl}^-, \text{ac}) \\ &= -109.8 - 283.3 - 111.3 - 77.1 + 111.3 + 283.3 + 131.2 \\ &= -55.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

8.28 Solución: La variación de entropía viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} &= \Delta S_f^{\circ}(\text{AgCl, s}) + \Delta S_f^{\circ}(\text{K}^+, \text{ac}) + \Delta S_f^{\circ}(\text{NO}_3^-, \text{ac}) - \Delta S_f^{\circ}(\text{NO}_3^-, \text{ac}) \\ &\quad - \Delta S_f^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{ac}) - \Delta S_f^{\circ}(\text{K}^+, \text{ac}) - \Delta S_f^{\circ}(\text{Cl}^-, \text{ac}) \\ &= 96.3 + 102.5 + 146.4 - 72.7 - 146.4 - 102.5 - 56.5 = -32.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

8.29 Solución: Como $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} - \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}}{T}$ podemos calcular $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$. Así, si $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$ es conocido, al igual que $S_f^{\circ}(\text{ión, ac})$ y $S_f^{\circ}(\text{sal, s})$ podemos obtener $S_f^{\circ}(\text{ión, ac})$ para el ión problema. En el caso AgCl para la reacción $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ tenemos $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = -167.2 + 105.6 + 127.0 = 65.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = -131.2 + 77.1 + 109.8 = 55.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por tanto $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} - \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}}{T} = \frac{65.4 + 55.7}{298.15} = 32.5$, de modo que $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = S_f^{\circ}(\text{Cl}^-, \text{ac}) + S_f^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{ac}) - S_f^{\circ}(\text{AgCl, s})$, con lo que $32.5 = 56.4 + S_f^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{ac}) - 96.3$, de donde $S_f^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{ac}) = 72.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. En el caso CaCl_2 , tenemos para la reacción $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$ tenemos $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = -167.2 \cdot 2 + 795.4 = -81.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = -131.2 \cdot 2 - 553.6 + 748.8 = -67.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por tanto $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} - \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}}{T} = \frac{-81.8 + 67.2}{298.15} = -48.96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, y $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = S_f^{\circ}(\text{Cl}^-, \text{ac}) + S_f^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{ac}) - S_f^{\circ}(\text{AgCl, s})$, con lo que $-48.96 = 56.4 \cdot 2 + S_f^{\circ}(\text{Ca}^{2+}, \text{ac}) - 108.4$, de donde $S_f^{\circ}(\text{Ca}^{2+}, \text{ac}) = 53.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

8.30 Solución: Para cada uno de los iones tenemos $\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+$ y $\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-$, por tanto $\mu_{\pm} = \frac{\mu_{\text{soluto}}}{\nu} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu} = \frac{\nu_+ (\mu_+^0 + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^0 + RT \ln a_-)}{\nu} = \frac{\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0}{\nu} + \frac{RT \{ (\ln a_+)^{\nu_+} + (\ln a_-)^{\nu_-} \}}{\nu} = \mu_{\pm}^0 + RT \underbrace{\left[\ln (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \right]}_{\ln a_{\pm}} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln a_{\pm}.$

8.31 Solución: Para Na_2NO_3 tenemos

$$a_{\pm, \text{Na}_2\text{CO}_3}^3 = a_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$a_{\pm, \text{Na}_2\text{CO}_3} = (a_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}})^{1/3}$$

Del mismo modo

$$a_{\pm, \text{KCl}}^2 = a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\pm, \text{KCl}} = \sqrt{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Finalmente

$$a_{\pm, \text{NaCO}_3\text{H}}^2 = a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{CO}_3\text{H}^-}$$

$$a_{\pm, \text{NaCO}_3\text{H}} = (a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{CO}_3\text{H}^-})^{1/2}$$

- 8.32 Solución:** Si definiéramos la actividad mediante $a_+ = m_+ \gamma_+$ y $a_- = m_- \gamma_-$, siendo $m_+ = \nu_+ m$ y $m_- = \nu_- m$, dado que el coeficiente de actividad es adimensional, la molalidad aportaría unidades a la actividad. Si queremos que la actividad sea adimensional, tenemos que emplear una molalidad relativa, para la cual se refiere a una concentración estándar que se hace valer $m^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$, con lo que $a_+ = \frac{m_+}{m^0} \gamma_+$ y $a_- = \frac{m_-}{m^0} \gamma_-$. Como $a_{\pm}^{\nu} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}) = \left(\frac{m_+}{m^0}\right)^{\nu_+} \left(\frac{m_-}{m^0}\right)^{\nu_-} \underbrace{\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}}_{\gamma_{\pm}^{\nu}}$, finalmente tenemos $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$.

- 8.33 Solución:** Como $\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln a_{\pm}$, tenemos

$$\begin{aligned} \mu_{\text{solutio}} &= \nu \cdot \mu_{\pm} = \nu \cdot \mu_{\pm}^0 + RT \ln a_{\pm}^{\nu} = \mu_{\text{solutio}}^0 + RT \ln a_{\pm}^{\nu} \\ &= \mu_{\text{solutio}}^0 + RT \ln (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^{\nu} \\ &= \mu_{\text{solutio}}^0 + \nu RT \ln m_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \\ &= \mu_{\text{solutio}}^0 + \nu RT \ln m_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

Como $m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m$, tenemos

$$\begin{aligned} \mu_{\text{solutio}} &= \mu_{\text{solutio}}^0 + \nu RT \ln \left((\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m \right) + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \\ &= \underbrace{\mu_{\text{solutio}}^0 + RT \ln (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})}_{\mu_{\pm}^*} + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \\ &= \mu_{\pm}^* + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

donde denotamos mediante m a la molalidad relativa al estado estándar.

- 8.34 Solución:** Para la disolución de NaCl, 0.5 M. Como $m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m$, tenemos $m_{\pm, \text{NaCl}} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} m = m = 0.5 \text{ M}$. En el caso de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 0.1 M, tenemos $m_{\pm, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = (3^3 \cdot 2^2)^{1/5} m = 108^{1/5} m = 2.55 \cdot 0.1 = 0.255 \text{ M}$. Para la disolución de Na_2CO_3 0.01 M, tenemos $m_{\pm, \text{Na}_2\text{CO}_3} = (2^2 \cdot 1^1)^{1/3} m = 1.58 m = 0.0158 \text{ M}$.

- 8.35 Solución:** Como $\mu_{\text{solutio}} = \mu_{\pm}^* + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm}$ y en disoluciones diluidas, incluso en el límite de concentraciones bajas $\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_{\pm} < 1$ y no $\gamma_{\pm} = 1$ como ocurre en las disoluciones de sustancias no cargadas, el último término $\nu RT \ln \gamma_{\pm}$ es negativo y repercute en que el potencial químico es menor para una especie cargada que para una neutra. Físicamente supone que las interacciones entre los iones que rodean a uno dado, las denominadas esferas de solvatación

son atractivas y no repulsivas y esto supone una disminución del potencial químico del soluto.

- 8.36 Solución:** El cociente entre el potencial de la disolución de electrolito diluida y el potencial de los iones aislados en un medio dieléctrico uniforme nos informa del comportamiento relativo de ambos con la distancia. Haciendo uso de las definiciones de ambos potenciales tenemos $\frac{\phi}{\phi_{\text{ión}}} = e^{-\kappa r}$. En la Figura 8.12 se incluyen las representaciones del cociente de potenciales para las concentraciones molales que se indican, 298.15 K y agua como disolvente. Se puede observar que cuanto más concentrada es la disolución, es decir, más se aleja de la idealidad y de la uniformidad dieléctrica, más rápidamente disminuye el potencial con la distancia.

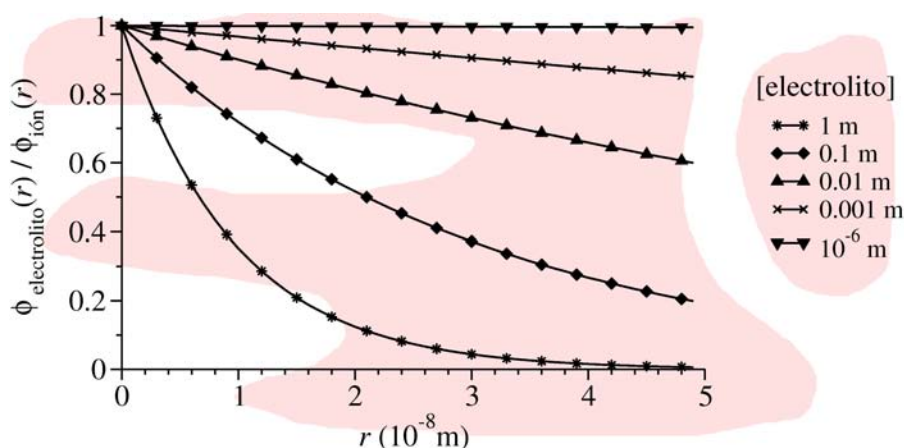


Figura 8.12 Potencial relativo a los iones aislados en medio uniforme.

- 8.37 Solución:** Como se trata de una disolución diluida m es pequeña y κ también, luego podemos desarrollar la exponencial en serie de potencias de r , $e^{-\kappa r} = 1 - \kappa r + \frac{1}{2}\kappa^2 r^2 - \frac{1}{6}\kappa^3 r^3 + \dots$. Si retenemos hasta el término lineal $\phi = \frac{\pm ze}{\epsilon_r \epsilon_0 r} (1 - \kappa r) = \frac{\pm ze}{\epsilon_r \epsilon_0 r} - \frac{\pm ze}{\epsilon_r \epsilon_0} \kappa$. Vemos que el primer término corresponde al potencial de un ión aislado en un medio dieléctrico uniforme y el segundo término corresponde a la interacción con los demás iones que tiene como resultado que la carga del ión original ze se ve afectada por el factor κ que se puede interpretar como un apantallamiento debido a la capa de solvatación con respecto al ión aislado en un medio dieléctrico uniforme. Mientras que el primer término depende de la distancia y disminuye como ocurre con las interacciones coulombianas, el segundo solo depende de κ .
- 8.38 Solución:** En la Figura 8.13 se representa gráficamente la densidad de carga en función de la distancia para $\kappa = 1, 2, 3$ nm. Se comprueba a partir de los resultados que para $\kappa \cdot r$ igual a 7.1, 9.0 y 10.2, respectivamente, la densidad es inferior a 10^{-6} de modo que $\kappa \cdot r \simeq 8$ es una estimación aproximada de la dimensión de la atmósfera.
- 8.39 Solución:** Como la inversa de la longitud de Debye viene dada por $\kappa^2 = \frac{2e^2 10^3 N_A I}{\epsilon k T}$, a partir de la definición de fuerza iónica despejamos $(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) = 2I/m$, con lo que tenemos $\kappa^2 = \frac{e^2 N_A m (2I/m)}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} = \frac{2e^2 N_A I}{\epsilon_0 \epsilon_r k T}$, es decir $\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_A}{k}} \sqrt{\frac{I}{\epsilon_0 \epsilon_r T}}$.

8.40

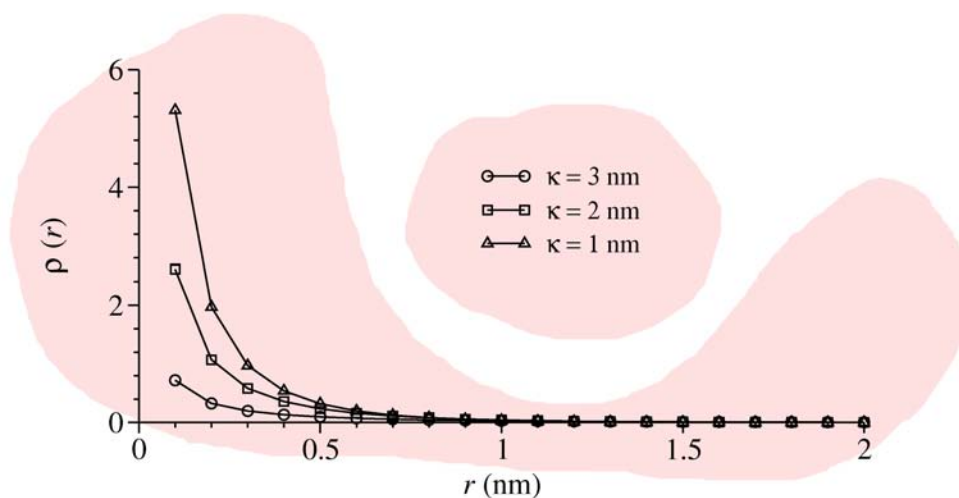


Figura 8.13 Decaimiento de la carga con la distancia al ión central.

Solución: Como $I = \frac{1}{2} m \cdot (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)$, para la disolución 0.01 molal de KCl tenemos

$$I = 0.01 \text{ mol kg}^{-1} / 2 \cdot (1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$$

y para la disolución 1 m de Na_2CO_3 tenemos

$$I = 1 \text{ mol kg}^{-1} / 2 \cdot (2 \cdot 1 + 1 \cdot 2^2) = 1/2 \cdot 6 = 3 \text{ mol kg}^{-1}$$

8.41 Solución: Como

$$\begin{aligned} \kappa &= \sqrt{\frac{2e^2 10^3 N_A}{k}} \sqrt{\frac{I}{\epsilon_0 \epsilon_r T}} \\ &= 1.039852 \cdot 10^8 \sqrt{I(\text{mol/kg})} = \sqrt{\frac{2 \cdot (1.600217733 \cdot 10^{-19})^2 \text{ C}^2 \cdot 6.02221367 \text{ mol}^{-1}}{1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}} \\ &\quad \cdot \sqrt{\frac{I}{8.854187816 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \cdot 78.5 \cdot 298 \text{ K}}} \\ &= 1.039852 \cdot 10^8 \sqrt{I(\text{mol/kg})} = 1.039852 \cdot 10^8 \sqrt{I(\text{mol/l}) \cdot 1000} = 3.2883 \cdot 10^9 \sqrt{I} \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

donde hemos tomado la densidad del agua es $1 \text{ kg/l} = 1 \text{ g/cm}^3$.

8.42 Solución: A partir de

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 \kappa}{2 \cdot 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT} |z_+ z_-|$$

tenemos

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 \kappa}{2.303 \cdot 2 \cdot 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT} |z_+ z_-|$$

Como

$$\kappa = 1.039852 \cdot 10^8 \sqrt{I(\text{mol/l}) \cdot 1000 / 0.997} \text{ m}^{-1}$$

tenemos

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{e^2 1.039852 \cdot 10^8 \sqrt{I(\text{mol/l}) \cdot 1000/0.997}}{2.303 \cdot 2 \cdot 4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} |z_+ z_-|$$

por tanto, finalmente

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5092 |z_+ z_-| I^{1/2}$$

8.43 Solución: Haciendo uso de la relación entre el coeficiente de actividad iónico medio y la fuerza iónica para una disolución acuosa a 25°C,

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5092 |z_+ z_-| I^{1/2}$$

y como

$$I = \frac{1}{2} m \sum_i (\nu_{i+} z_{i+}^2 + \nu_{i-} z_{i-}^2) = m/2 \cdot (1 + 1) = m$$

entonces $\log \gamma_{\pm} = -0.5092 \sqrt{10^{-4}}$, es decir $\gamma_{\pm} = 0.9883$.

8.44 Solución: A partir del enunciado sabemos que $\kappa = 1.04 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$. Como

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_A 10^3 I}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}}$$

expresando I en M, por tanto

$$I = \frac{\kappa^2 \epsilon_0 \epsilon_r kT}{2e^2 N_A 10^3} = \frac{(1.04 \cdot 10^8)^2 8.854187 \cdot 10^{-12} \cdot 78.5 \cdot 1.380658 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{2(1.602177 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 10^3} = 9.9822 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Como $I = \frac{1}{2} m(1 + 1) = m$, $[\text{NaCl}] = 9.9822 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. El coeficiente de actividad iónico medio viene dado por

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5092 \sqrt{9.9822 \cdot 10^{-4}} = -0.01608$$

con lo que $\gamma_{\pm} = 0.9636$.

8.45 Solución: El potencial eléctrico creado por el ión Na^+ a la distancia κ^{-1} viene dado por

$$\phi_{\text{ión}} = \frac{z_+ e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\kappa^{-1}} = \frac{1.602177 \cdot 10^{-19}}{4\pi \cdot 8.854187 \cdot 10^{-12} \cdot 78.5 \cdot 8.54 \cdot 10^{-9}} = 2.14 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

El potencial debido a la atmósfera iónica es $\phi_{\text{nube}} = -\frac{z_- e \kappa}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$ que coincide con el potencial debido al ión central, salvo en el signo, de forma que el potencial total será nulo.

8.46 Solución: El espesor de la atmósfera iónica viene dado por

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2e^2 \cdot 10^3 \cdot N_A \cdot I} \right)^{1/2}$$

por tanto

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{8.854187 \cdot 10^{-12} \cdot 78.5 \cdot 1.380658 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{2(1.602177 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^3 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} = 9.61 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

El potencial creado por el ión K^+ viene dado por $\phi_{\text{ión}} = \frac{z_+ e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$ y debemos calcularlo a las distancias $3.20 \cdot 10^{-9}$, $4.80 \cdot 10^{-9}$, $9.61 \cdot 10^{-9}$, $19.22 \cdot 10^{-9}$ y $28.83 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Los valores correspondientes para el potencial eléctrico son $5.7379 \cdot 10^{-3}$, $3.8214 \cdot 10^{-3}$, $1.92 \cdot 10^{-3}$,

$9.5437 \cdot 10^{-4}$, y $6.3624 \cdot 10^{-4}$ V. El valor del potencial de la atmósfera iónica viene dado por $\phi_{\text{nube}} = -\frac{z_i e \kappa}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} = -1.92 \cdot 10^{-3}$ V, e independiente, por tanto, de la distancia al ión central. El potencial total viene dado por $\phi = \phi_{\text{ión}} + \phi_{\text{nube}}$, obteniendo los valores $3.8129 \cdot 10^{-3}$, $1.9014 \cdot 10^{-3}$, 0, $-0.9656 \cdot 10^{-3}$ y $-1.2837 \cdot 10^{-3}$ V.

8.47 Solución: La distancia mínima a la que se pueden aproximar dos iones es la correspondiente a la suma de los radios de van der Waals, lo cual incluye a la atmósfera iónica también, por tanto

$$\phi = \frac{z_i e e^{\kappa a} e^{-\kappa a}}{4\pi\epsilon a(1 + \kappa a)} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon a(1 + \kappa a)}$$

8.48 Solución: Se trata de descomponer una fracción como suma de dos fracciones, es decir

$$\phi = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon a(1 + \kappa a)} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \left(\frac{A_1}{a} + \frac{A_2}{1 + \kappa a} \right)$$

y resolviendo la ecuación $\frac{A_1}{a} + \frac{A_2}{1 + \kappa a} = 1$, tenemos $A_1 = 1$ y $A_2 = -A_1\kappa$, por tanto

$$\phi = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon a} - \frac{z_i e \kappa}{4\pi\epsilon(1 + \kappa a)}$$

el primero de los términos es la contribución del ión central y el segundo debido a la atmósfera iónica de signo opuesto.

8.49 Solución: Si reescribimos la fórmula del potencial del siguiente modo

$$\phi_{\text{atmósfera iónica}} = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \left\{ \frac{(1 + \kappa a)}{\kappa} \right\}}$$

el término entre llaves es la distancia a la que se extiende el campo electrostático de la atmósfera iónica, que no es más que la distancia promedio de los contraiones más internos respecto al ión central. Es como si la carga de la atmósfera $-z_i e$ se encontrara a esta distancia, por lo que podemos identificarla con el radio efectivo de la atmósfera iónica.

8.50 Solución: Como $W = kT \ln \gamma_i$, vamos a determinar W a partir de $dW = \phi_{\text{atmósfera}} dq$, de forma que

$$\begin{aligned} W = \int_0^q \phi_{\text{atmósfera}} dq &= - \int_0^q \frac{q\kappa}{4\pi\epsilon(1 + \kappa a)} dq = - \frac{\kappa \int_0^q q dq}{4\pi\epsilon(1 + \kappa a)} \\ &= - \frac{\kappa(z_i e)^2}{8\pi\epsilon(1 + \kappa a)} \end{aligned}$$

y

$$kT \ln \gamma_i = - \frac{\kappa(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r(1 + \kappa a)}$$

de donde tenemos

$$\ln \gamma_i = - \frac{\kappa(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT(1 + \kappa a)}$$

8.51 Solución: Repitiendo la mecánica utilizada para deducir el coeficiente de actividad iónico medio en el modelo de carga puntuales (véase el Problema 8.23) multiplicando por el número de cargas corres-

pendiente ν_+ o ν_- y sumando las expresiones obtenidas, obtenemos

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) e^2 \kappa}{\nu 8 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k T (1 + \kappa a)}$$

donde se ha utilizado la expresión para $\ln \gamma_i$ deducida en el Problema 8.50. A partir de la relación de electroneutralidad tenemos $\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = \nu |z_+ z_-|$, con lo que

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| e^2 \kappa}{8 \pi \epsilon k T (1 + \kappa a)}$$

y si sustituimos el valor de $\kappa = \left\{ \frac{2e^2 10^3 N_A I}{\epsilon k T} \right\}^{1/2}$, obtenemos

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| e^2 \left(\left\{ \frac{2e^2 10^3 N_A I}{\epsilon k T} \right\}^{1/2} \right)}{8 \pi \epsilon k T (1 + \kappa a)} = -\frac{e^2 |z_+ z_-| (2e^2 10^3 N_A I / \epsilon k T)^{1/2} \sqrt{I}}{8 \pi \epsilon k T (1 + a [2e^2 10^3 N_a / \epsilon k T]^{1/2} \sqrt{I})}$$

que agrupando en las constantes A y B , tenemos $\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$, que es la denominada ley de Debye-Hückel.

8.52 Solución: La ecuación de Debye-Hückel viene dada por $\log \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$. Como en nuestro caso $I = c$, tenemos $\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{-\log \gamma_{\pm}} = 1 + a B \sqrt{I}$. Por tanto, efectuando una representación gráfica o un ajuste de $\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{-\log \gamma_{\pm}}$ frente a \sqrt{I} obtenemos una recta de pendiente aB . En la Figura 8.14 podemos ver que la pendiente es $aB = 1.8687$, de donde $a = \frac{1.8687}{3.29 \cdot 10^9} = 5.6810 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

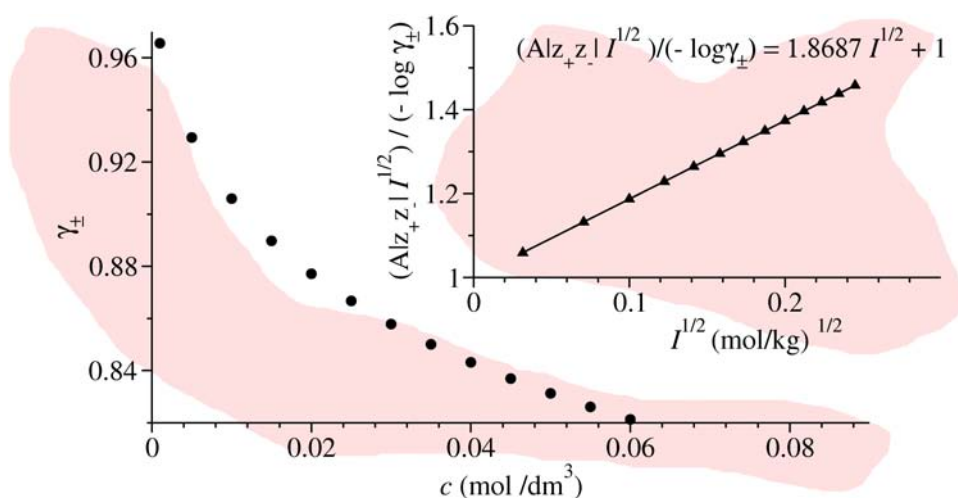


Figura 8.14 Obtención del parámetro distancia mínima a a partir de la ecuación de Debye-Hückel.

8.53 Solución: En la expresión del coeficiente de actividad iónico medio en función de la fuerza iónica, $\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$, la distancia mínima a la que se aproximan dos iones no tiene limitación, por lo tanto $a = 0$, en cuyo caso $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I}$, que es la fórmula correspondiente al modelo de cargas puntuales.

8.54 Solución: El espesor de la atmósfera iónica viene dado por $1/\kappa$

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 10^3 N_A I}{\epsilon k T} \right)^{1/2} = \frac{(2 (1.602177 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^3 \cdot 6.023 \cdot 10^{23})^{1/2}}{(1.380658 \cdot 10^{-23} \cdot 298)^{1/2}} \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{\epsilon}}$$

$$= 8.66 \cdot 10^4 \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{\epsilon}}$$

En la Tabla 8.3 se incluyen los datos obtenidos para las dos disoluciones y las fuerzas iónicas que se indican y en la Figura 8.15 aparecen representados.

Tabla 8.3 Radio de la atmósfera iónica para disoluciones de NaCl en H₂O y N.N-dimetilformamida (DMF).

I (mol/kg)	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
$(1/\kappa)_{\text{en H}_2\text{O}}$ (nm)	0.304510	0.962945	3.045100	9.629451	30.451000	96.29451
$(1/\kappa)_{\text{en DMF}}$ (nm)	0.208156	0.658248	2.081562	6.582477	20.181560	65.823440

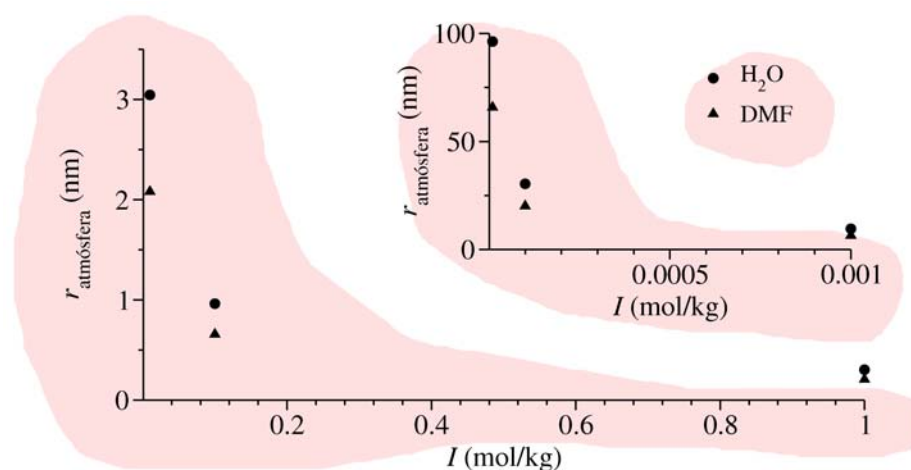


Figura 8.15 Radio de la atmósfera iónica

8.55 Solución: La expresión de la constante B de la ecuación de Debye-Hückel viene dada por

$$B = (2e^2 10^3 N_A / \epsilon_0 \epsilon_r k T)^{1/2}$$

y la inversa de la longitud de Debye es

$$\kappa = (2e^2 10^3 N_A I / \epsilon_0 \epsilon_r k T)^{1/2}$$

de forma que $B = \kappa / \sqrt{I}$. Para la disolución de CaCl₂

$$I = 1/2(0.001 \cdot 2^2 + 0.002 \cdot 1^2) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Así

$$\kappa = \sqrt{I} \cdot B = \sqrt{3 \cdot 10^{-3}} \cdot 3.29 \cdot 10^9 = 3.12 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

con lo que

$$1/\kappa = 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

8.56 Solución: Para disoluciones diluidas $B \cdot a \cong 1(\text{kg/mol})^{1/2}$, por tanto la expresión de Debye-Hückel queda reducida a $\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ válida para disoluciones de electrolitos hasta $I = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$.

8.57 Solución: El error cometido viene dado por la desviación de la unidad del denominador $1 + Ba\sqrt{I}$ de la ecuación de Debye-Hückel. Para una disolución con $I = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ tenemos $1 + \sqrt{I} = 1.1 (\text{mol l}^{-1})^{1/2}$, lo que representa una desviación del 10 %. Para una disolución con $I = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ tenemos $1 + \sqrt{I} = 1.0316 (\text{mol l}^{-1})^{1/2}$, lo que representa una desviación del 3 % y una disolución con $I = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ tenemos $1 + \sqrt{I} = 1.01 (\text{mol l}^{-1})^{1/2}$, lo que representa una desviación del 1 %. En la Figura 8.16 incluimos una representación del error cometido en función de la fuerza iónica de la disolución, ampliando la gráfica para las fuerzas iónicas más pequeñas.

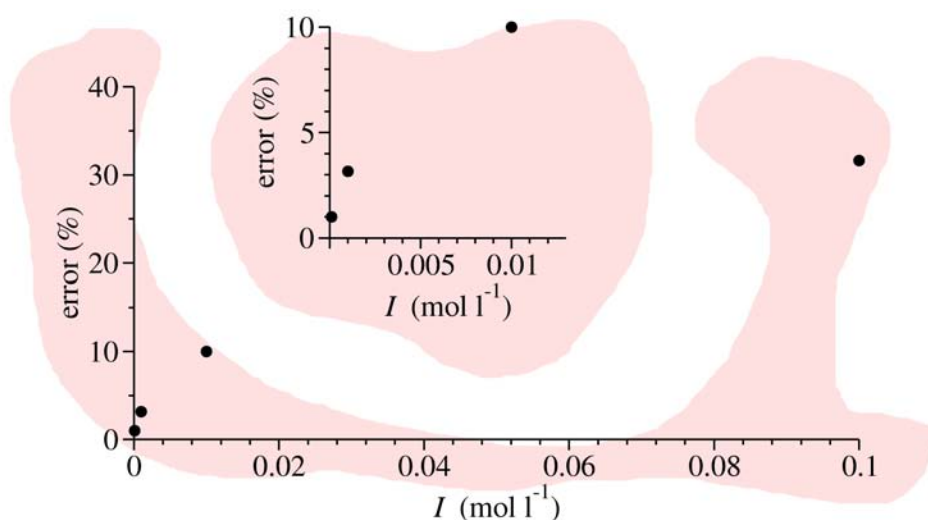


Figura 8.16 Error en la ley límite de Debye-Hückel.

8.58 Solución: En la Figura 8.17 incluimos la representación de la ecuación de Debye-Hückel (DH), la ley límite de Debye-Hückel (LLDH) y la modificación de Davies. Vemos que esta última llega a proporcionar valores positivos a partir de una determinada fuerza iónica. Los valores de γ_{\pm} mostrados disminuyen al aumentar la concentración, aunque la de Davies en torno a 1 pasa por un mínimo y a partir de ahí crece con la concentración, lo que se adapta mejor a la experiencia.

8.59 Solución: Aplicando la ley límite de Debye-Hückel $\log \gamma_{\pm} = -|z_+z_-|0.509\sqrt{I} = -0.509\sqrt{0.1} = -0.1609$, que supone $\gamma_{\pm} = 0.69$. Como cada molécula de NaCl en disolución retira 6 moléculas de agua y 1 kg de agua contiene $1000 \text{ g}/18 \text{ g mol}^{-1} = 55.55 \text{ mol}$, la disolución acuosa de NaCl que retira 6 moléculas por cada una de soluto deja libres $55.5 - 6 \cdot 0.1 \text{ M} = 54.9 \text{ mol}$ de agua libres por cada kg de disolvente (suponiendo la densidad del agua 1 g cm^{-3}), con lo

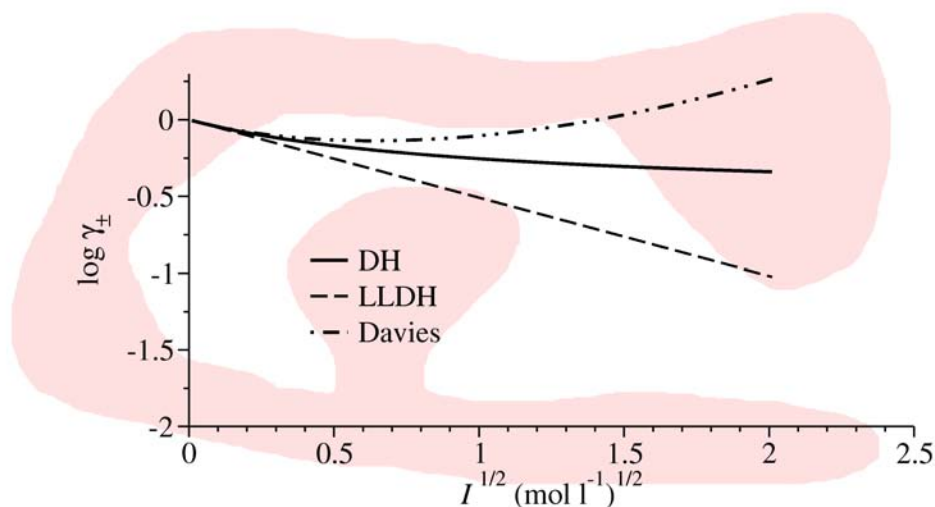


Figura 8.17 Tres modelos para determinar γ_{\pm} .

que el peso del agua libre es $54.9 \cdot 18 = 988.2$ g, y la molalidad se convierte en $0.1/0.9882 = 0.10119$ mol kg⁻¹. La variación es pequeña en este caso, y el valor del coeficiente de actividad iónico medio es $\log \gamma_{\pm} = -0.509\sqrt{0.10119} = -0.1619$, es decir $\gamma_{\pm} = 0.69$, lo que no presenta diferencia con respecto al cálculo efectuado sin considerar que el electrolito retira moléculas de agua. En el caso de una disolución de NaCl 3 mol kg⁻¹, tenemos $55.5 - 6 \cdot 3 = 37.5$ mol de agua libres por cada kg de disolvente, con lo que el peso del agua libre se convierte en $37.5 \cdot 18 = 675$ y la molalidad se convierte en $3/0.675 = 4.4444$ mol kg⁻¹. Como el coeficiente de actividad iónico medio para una molalidad 3 mol kg⁻¹, es $\log \gamma_{\pm} = -0.509\sqrt{3} = -0.8816$, es decir $\gamma_{\pm} = 0.13$ la variación en este caso del coeficiente de actividad iónico medio es $\log \gamma_{\pm} = -0.509\sqrt{4.4444} = -1.0730$, que supone $\gamma_{\pm} = 0.08$ lo que implica un 38.46% de diferencia, que es muy importante. Vemos que la ley límite de Debye-Hückel no describe bien el comportamiento cualitativo del coeficiente de actividad iónico medio al variar la molalidad del electrolito, ya que disminuye al aumentar la concentración. Si hacemos uso de la ecuación de Davies, $\log \gamma_{\pm} = -|z_+z_-| \left\{ \frac{0.509\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.15\sqrt{I} \right\} = -\left\{ \frac{0.509\sqrt{0.1}}{1+\sqrt{0.1}} - 0.15\sqrt{0.1} \right\} = -0.07476$, lo que supone $\gamma_{\pm} = 0.84$. En el caso de considerar la modificación de la molalidad por las moléculas de agua retiradas para la concentración tenemos $\log \gamma_{\pm} = -0.07508$, lo que implica $\gamma_{\pm} = 0.84$ y no se aprecia variación. En el caso de la disolución 3 mol kg⁻¹ obtenemos $\log \gamma_{\pm} = -\left\{ \frac{0.509\sqrt{3}}{1+\sqrt{3}} - 0.15\sqrt{3} \right\} = -0.06288$, que supone $\gamma_{\pm} = 0.86$, y en el caso de considerar las moléculas de agua retiradas por el electrolito, tenemos, $\log \gamma_{\pm} = -\left\{ \frac{0.509\sqrt{4.4444}}{1+\sqrt{4.4444}} - 0.15\sqrt{4.4444} \right\} = -0.02897$, $\gamma_{\pm} = 0.93$ lo que representa una variación de un 7.5 %, pero sobre todo, que cualitativamente aumenta el coeficiente de actividad iónico medio como consecuencia del aumento de concentración derivado de la retirada de moléculas de disolvente, que se hace más importante al aumentar la concentración del electrolito.

8.60 Solución: Como Bjerrum en su teoría solamente considera una interacción coulombiana entre el ión cen-

tral y los demás iones, $U_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$, con lo que al sustituir el valor $r = r_{\min}$ tenemos $U_{ij} = kT$. Para justificar que están atrapados, debemos comparar la energía potencial con la energía cinética de dos iones (partículas), que tratadas clásicamente, dan un valor de la energía traslacional media, $E_{\text{tras}} = \frac{3}{2}kT$. Al ser la energía cinética inferior a la energía potencial, podemos considerar que el ión de carga z_j está atrapado en el campo generado por el ión central z_i .

8.61 Solución: La distancia mínima de acercamiento es

$$\begin{aligned} r_{\min} &= \frac{e^2 |z_i z_j|}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \\ &= \frac{(1.602177 \cdot 10^{-19})^2 \text{ C}^2}{8\pi \cdot 78.3 \cdot 8.854187 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \cdot 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \\ &= 3.58 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \end{aligned}$$

El coeficiente de actividad iónico medio viene dado por $\log \gamma_{\pm} = \frac{-A\sqrt{I}}{1+B a \sqrt{I}}$ de donde podemos obtener el valor del parámetro de mínima aproximación a , que viene dado por

$$a = \frac{-A\sqrt{I} - \log \gamma_{\pm}}{B\sqrt{I} \log \gamma_{\pm}} = \frac{0.509 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-3}} - \log 0.95}{3.29 \cdot 10^9 \cdot \sqrt{10^{-3}} \cdot \log 0.95} = 13.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Como vemos $a > r_{\min}$, con lo que no existe asociación iónica al superar la mínima aproximación a la distancia máxima a la que pueden situarse los iones para que la asociación pueda tener lugar.