

Propiedades Fisicoquímicas de los Líquidos

Las propiedades más representativas son la **densidad lineal**, d o ρ (“concentración de un puro”) y la **viscosidad dinámica** η . La primera es la variación de la masa con respecto al volúmen y la segunda es la medida la resistencia mecánica de un fluido a moverse através de un elemento contenedor. Esta propiedad la estudiaremos mas adelante.

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = \text{N} \cdot \text{s} \text{ m}^{-2} \quad 1 \text{ Poise} = 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Densidad y Viscosidad dinámica a 20°C

| Densidad Líquidos | | Liquid | Viscosity (N s/m ²)* |
|-------------------|---------------------|---|----------------------------------|
| Sustancia | Kg / m ³ | | |
| Gasolina | 0.68×10^3 | Acetone (C ₃ H ₆ O) | 3.16×10^{-4} |
| Alcohol etílico | 0.79×10^3 | Benzene (C ₆ H ₆) | 6.25×10^{-4} |
| Alcohol metílico | 0.82×10^3 | Blood | 4×10^{-3} |
| Querosina | 0.82×10^3 | Carbon tetrachloride (CCl ₄) | 9.69×10^{-4} |
| Benceno | 0.88×10^3 | Ethanol (C ₂ H ₅ OH) | 1.20×10^{-3} |
| Agua | 1.00×10^3 | Diethyl ether (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅) | 2.33×10^{-4} |
| Agua de mar | 1.03×10^3 | Glycerol (C ₃ H ₈ O ₃) | 1.49 |
| Glicerina | 1.25×10^3 | Mercury (Hg) | 1.55×10^{-3} |
| Mercurio | 13.6×10^3 | Water (H ₂ O) | 1.01×10^{-3} |

Fuerzas intermoleculares fuertes



Alta viscosidad

$$\nu = \eta / d$$

Viscosidad cinemática es una propiedad muy usada que se independiza de la concentración lineal.

$$1 \text{ Stokes} = 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

El solvente agua

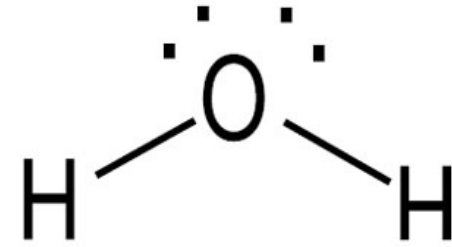
Su estructura molecular corresponde a 4 orbitales sp^3 orientados según los vértices de un tetraedro, dirigidos desde el centro con el átomo de oxígeno. Dos de estos orbitales forman enlaces covalentes con los átomos de hidrógeno, y los otros dos describen dos pares de electrones no enlazantes.

En una estructura tetraédrica el ángulo de enlace debería ser de 109.5° . Esta configuración se encuentra en fase sólida (**hielo hexagonal**). Pero para la molécula aislada en fase de vapor, los electrones no enlazantes están sometidos a repulsión resultando un ángulo de enlace menor, de alrededor de 104.5° . En fase líquida el valor angular es intermedio, ca. $105-106^\circ$.

En agua pura 2 moléculas de agua forman un ion hidronio, H_3O^+ , y un ion oxhidrilo, OH^- .



Sólo 1 de cada 10 millones de moléculas de agua está autoionizada. En el agua pura, la cantidad de ambos iones debe ser idéntica.



La disposición espacial de los hidrógeno y la mayor electronegatividad del oxígeno, induce acumulación de carga negativa en las proximidades del oxígeno (δ^-) frente a un exceso de carga positiva localizada cerca de los hidrógeno (δ^+). Esto produce una polaridad en la molécula que se expresa en un **momento dipolar = $6.1 \cdot 10^{-30}$ C m**, muy elevado.

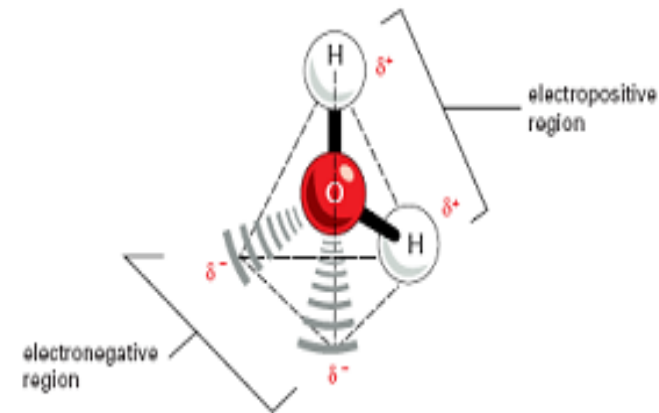
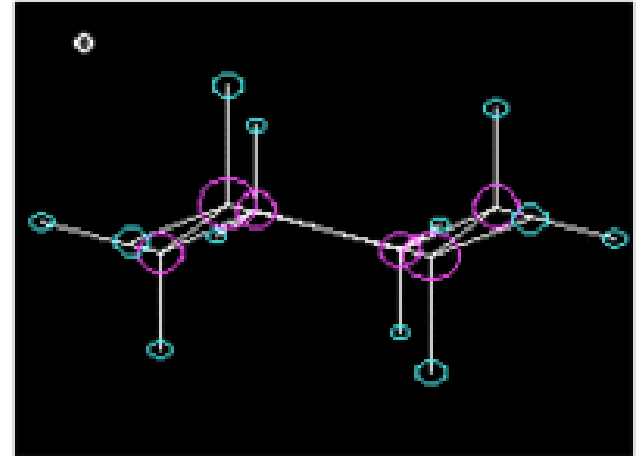


El solvente agua

Los enlaces de hidrógeno son relativamente débiles (ca. de 10–40 kJ/mol frente a los 463 kJ/mol del enlace O–H molecular), pero la formación de este tipo de uniones posee gran importancia y condiciona las propiedades fisicoquímicas del agua en cualquier estado físico (gas, líquido o sólido).

Mediante los enlaces de hidrógeno podemos realizar uniones similares al ciclohexano, donde en lugar de **carbono** tenemos **oxígeno** y en algunos casos el mismo **hidrógeno**. Lo que sucede es una serie de cadenas de estructuras tipo “hexámeros” de aguas uniéndose luego con otra serie en forma lineal y ramificada.

Cuando se aplican presiones altas el mismo solidifica y si se logra fraccionarlos se forma un plasma.

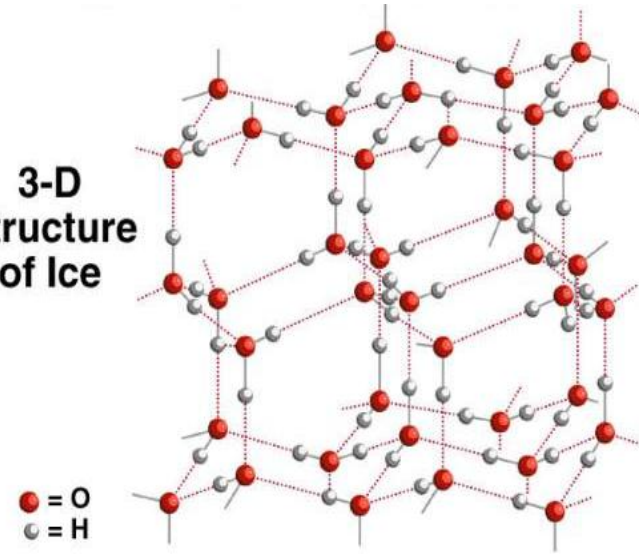


El plasma es un gas en el cual sus átomos se han fraccionado (formado por electrones e iones positivos), átomos que han perdido electrones y han quedado con una carga eléctrica positiva moviéndose libremente.

El solvente agua

Una consecuencia de la fuerte polaridad de la molécula de agua es la formación de enlaces que se extienden tridimensionalmente en el espacio uniendo moléculas vecinas. Estos enlaces se denominan **enlaces o puentes de hidrógeno**. Debido a la ordenación casi tetraédrica de los orbitales, cada molécula de agua puede, como máximo, unirse mediante puentes de hidrógeno con otras **4** moléculas de agua vecinas (sólido) y **3.4** en estado líquido.

3-D
Structure
of Ice



El agua al congelar forma estructuras sólidas cristalinas. Estas estructuras se modifican en presencia de iones, estableciéndose una interacción ion-solvente, produciéndose un exceso de energía utilizable como energía térmica cinética.

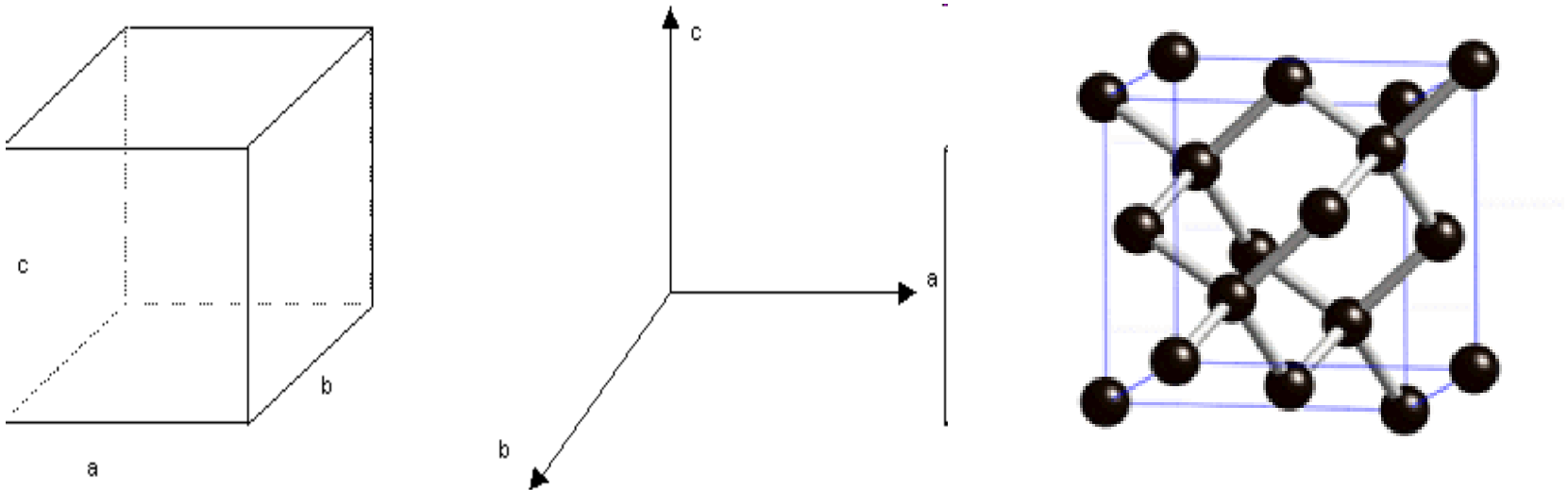
La red cristalina del hielo ocupa mas espacio que el mismo número de moléculas de agua líquida. El hielo es menos denso que el agua líquida y por eso flota.

Estructura cristalina

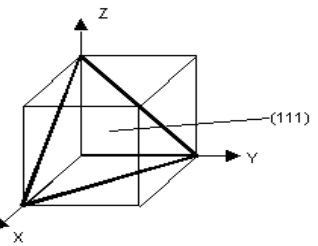
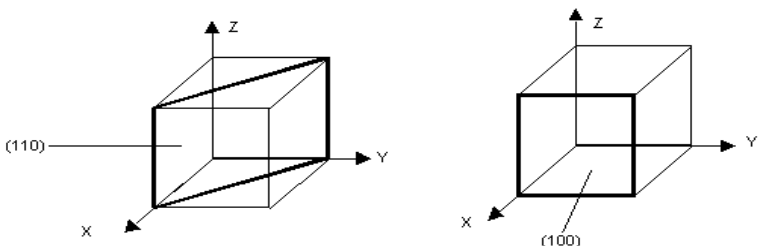
Un **monocristal** es un material en el que la red cristalina es continua y no está interrumpida por bordes de grano hasta la superficie. Como los bordes pueden tener efectos importantes en las propiedades físicas de un material.

Los **efectos de la entropía** favorecen el desarrollo de imperfecciones en la estructura de los sólidos como tensiones **anisotrópicas** y **deslocalizaciones** heterogéneas como **dislocaciones**. Sin embargo, este no impide la formación de monocristales, y se conocen especies como el berilio que forman monocristales espontáneos con diámetros del orden de un metro.

El opuesto de un monocristal están los vidrios, **estructuras amorfas** donde no hay correlación a largo alcance entre las posiciones atómicas.



Los **índices de Miller** de un plano cristalino están definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes **x, y, z** de los tres lados no paralelos del cubo unitario, **(h, k, l)**. Las aristas de una celda cúbica unitaria representan longitudes unitarias y las intersecciones de los planos de una red se miden en base a estas longitudes unitarias.

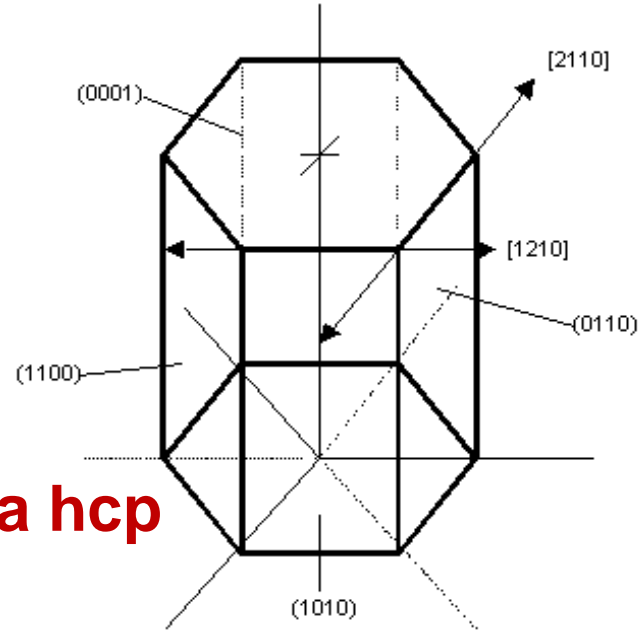


PLATINO

Celda fcc

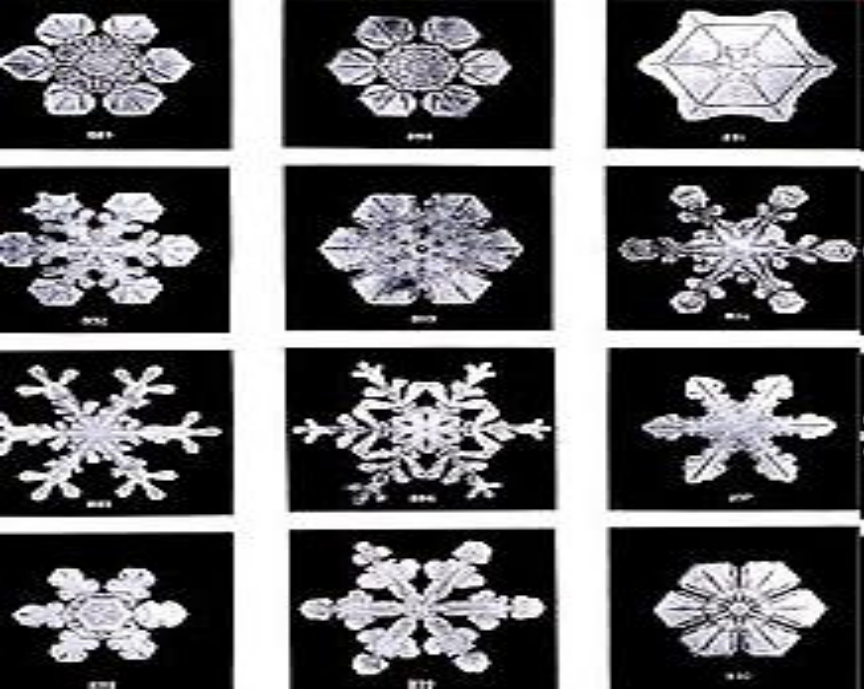
CINC

Celda hcp



Se identifican empleando cuatro índices en vez de tres, se denominan índices Miller-Bravais, son representados por letras similares al cúbico y encerrados entre paréntesis **(h, k, i, l)**. Estos índices hexagonales están basados en un sistema coordenado de cuatro ejes, tres ejes básicos **a₁, a₂, a₃** que forman 120° entre sí, el cuarto eje o eje **c** es el eje vertical y está localizado en el centro de la celdilla unidad

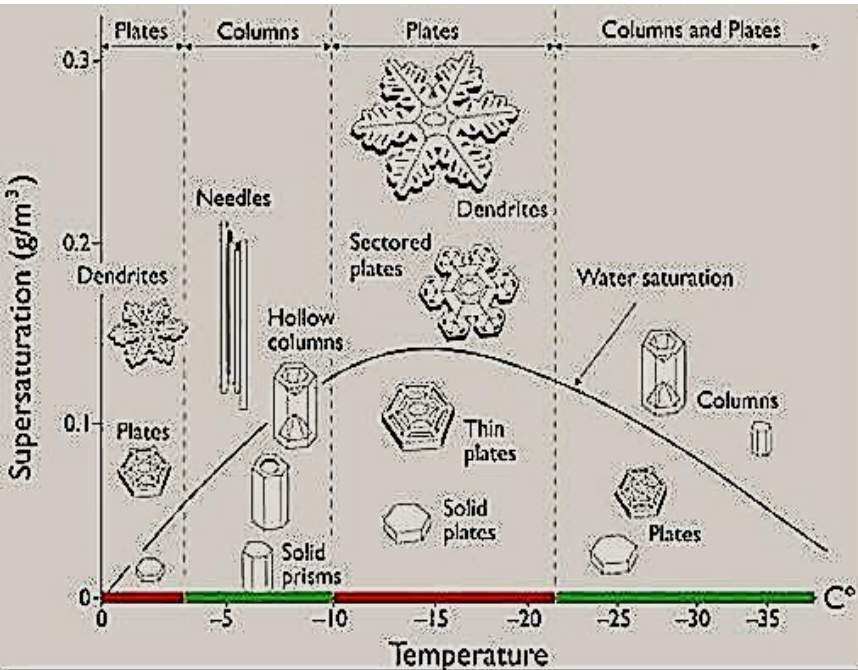
Estructura cristalina



El hielo presenta 12 estructuras o fases cristalinas diferentes. A las presiones habituales en el medio terrestre (en el entorno de la presión atmosférica), la fase estable suele denotarse como **fase I** según la terminología de **Tamman**.

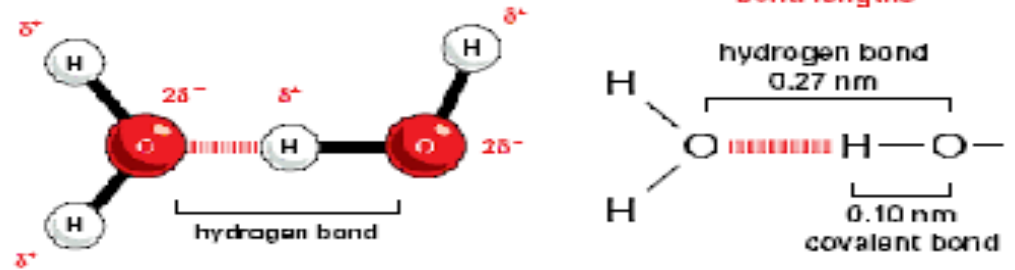
Dicha fase I presenta dos variantes relacionadas entre sí: el hielo hexagonal, denotado **I_h**, y el hielo cúbico, **I_c**.

El hielo hexagonal es la fase más común (base hexagonal).



El hielo cúbico **I_c** se obtiene por deposición de vapor de agua a temperaturas inferiores a -130 °C , por lo que no es tan común; aun así, a unos -38 °C y 200 MPa de presión, situación en la Antártida, ambas estructuras están en equilibrio termodinámico.

Propiedades coligativas en el agua



Gran calor específico

También esta propiedad está en relación con los **enlaces de hidrógeno** que se forman entre las moléculas de agua. El agua puede absorber grandes cantidades de "calor" que utiliza para romper los enlaces indicados por lo que la temperatura se eleva muy lentamente.

Esto permite que el *citoplasma acuoso* sirva de protección ante los cambios de temperatura. Así se mantiene la *temperatura constante*.

Elevado calor de vaporización

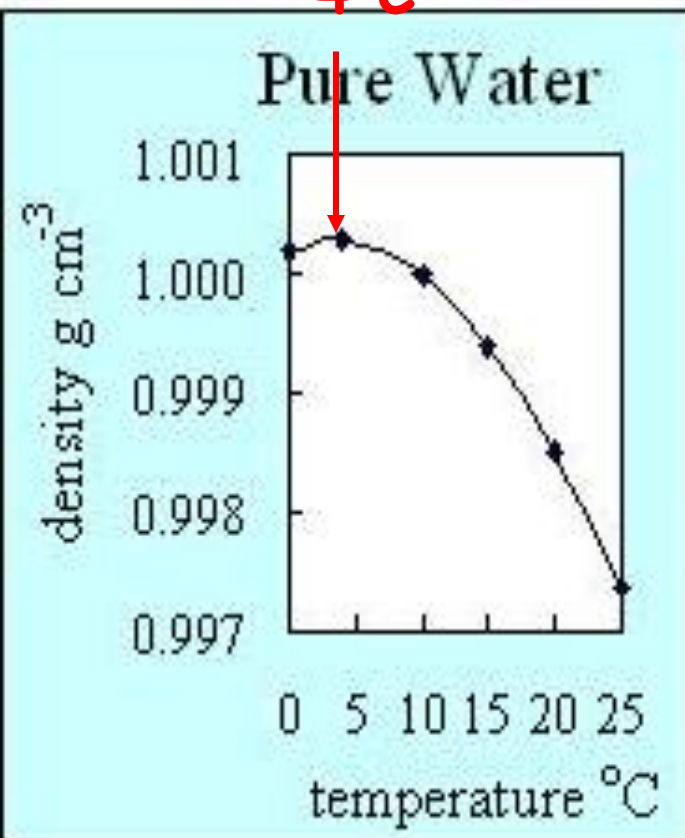
Los enlaces de hidrógeno son los responsables de esta propiedad. Para evaporar el agua, primero hay que romper los enlaces y posteriormente dotar a las moléculas de agua de suficiente energía cinética para pasar de la fase *líquida* a la *gaseosa*.

Para evaporar un gramo de agua se precisan 540 calorías, a una temperatura de 20° C.

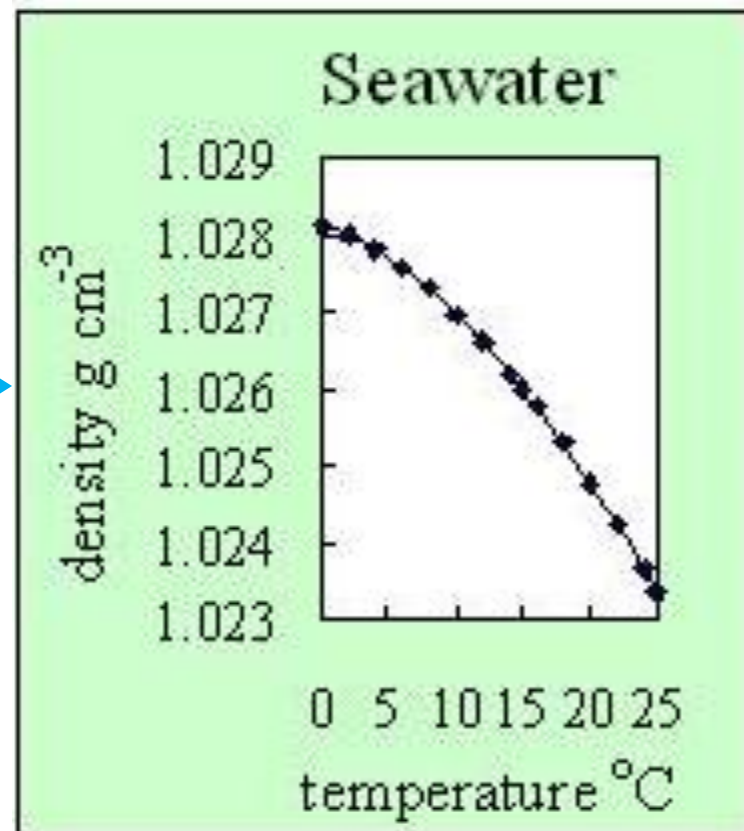
Añadir sal al agua aumenta su densidad e impide la formación de enlaces de hidrógeno. Esto se traduce en que, al contrario que el agua pura, el agua salada no tiene su máxima densidad a 4°C sino cuando se congela y también se traduce en que el agua salada se congela a temperaturas por debajo de 0°C (**descenso crioscópico**)

Densidad máxima

4°C



sal

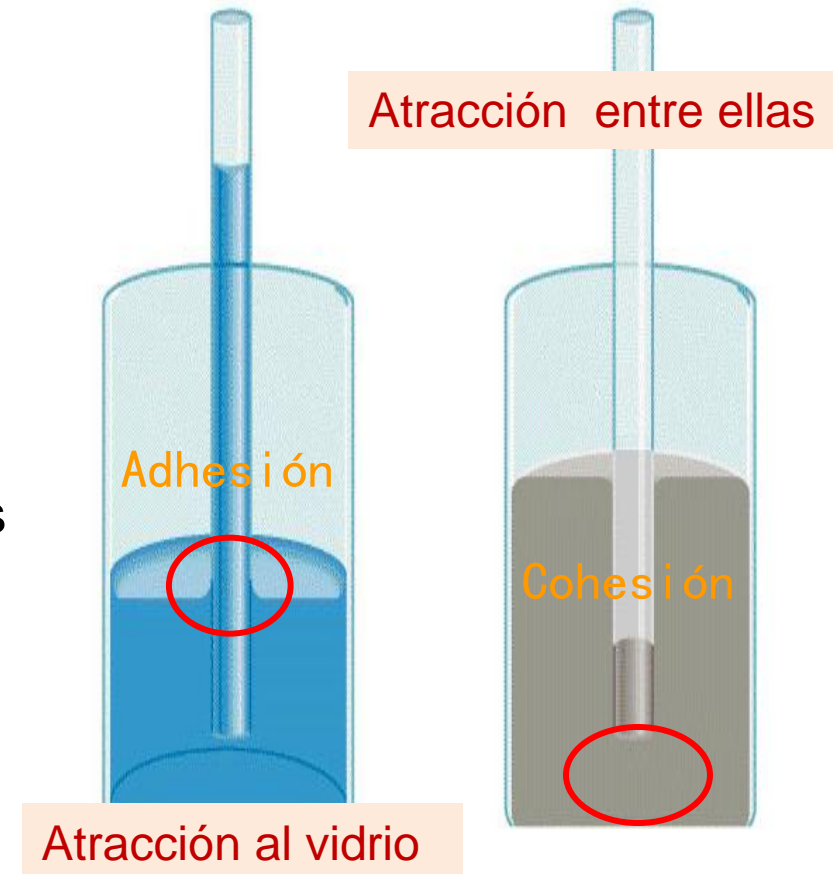


Elevada fuerza de cohesión

Los **enlaces de hidrógeno** mantienen las moléculas de agua fuertemente unidas, formando una estructura compacta que la convierte en un líquido casi **incompresible**. Al no poder comprimirse funcionan en animales como **esqueleto hidrostático**, ej. gusanos perforadores capaces de agujerear la roca mediante la presión generada por sus líquidos internos.

Elevada fuerza de adhesión

Esta fuerza está en relación con los **puentes de hidrógeno** que se establecen entre el agua y otras moléculas polares y es responsable, junto con la **cohesión** del llamado fenómeno de la **capilaridad**. Cuando se introduce un **capilar** en un recipiente con agua, ésta asciende por él rozando las paredes, hasta alcanzar un nivel superior al del recipiente.



La presión que ejerce la columna de agua se equilibra con la **presión capilar**. A este fenómeno se debe en parte la **ascensión de la savia bruta** desde las raíces hasta las hojas, a través de los vasos leñosos.

Propiedades de los líquidos

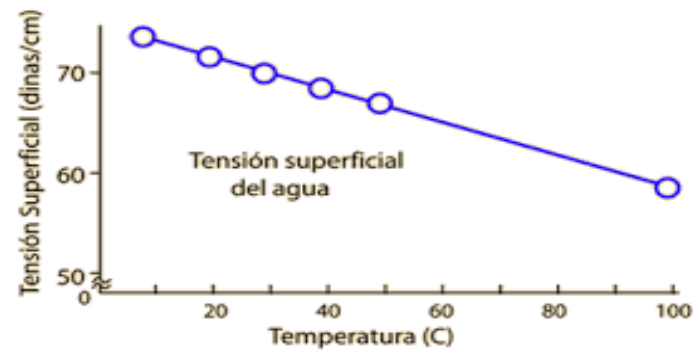
Cohesión

El agua se une a otras moléculas mediante los enlaces de hidrógeno.

La cohesión se refiere a la atracción a otras moléculas de la misma naturaleza y es la responsable de la aparición del fenómeno de tensión superficial (es una medida de la fuerza necesaria para elongar o acortar la superficie de mojado de un líquido)

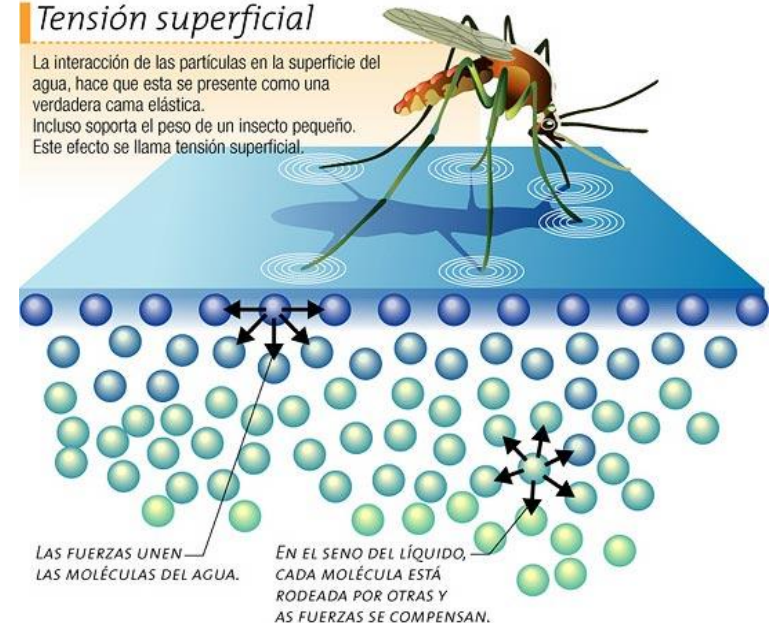
$$dF = - \gamma dl \quad \text{Ley de Laplace}$$

γ es el coeficiente de tensión superficial de la mesa o pared con el líquido



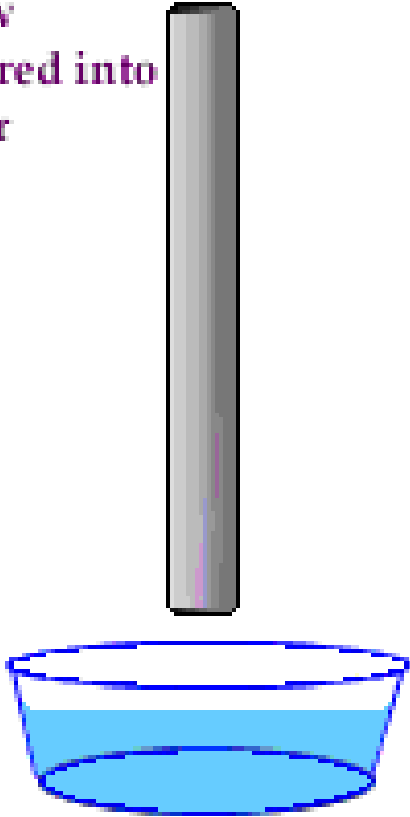
Tensión superficial

La interacción de las partículas en la superficie del agua, hace que esta se presente como una verdadera cama elástica. Incluso soporta el peso de un insecto pequeño. Este efecto se llama tensión superficial.



Capillary Action

Straw
lowered into
water



Acción capilar

Pueden ocurrir dos casos según sea la intensidad de las fuerzas de cohesión y adherencia.

- 1) Que el líquido moje, por ejemplo, agua en un recipiente de vidrio. Las fuerzas de adherencia son mucho mayores que las de cohesión.
- 2) Que el líquido no moje, por ejemplo, mercurio en un recipiente de vidrio. Las fuerzas de cohesión son mayores que las de adherencia.

El agua se evapora desde las hojas
(transpiración)



*adhesión,
cohesión y acción
capilar*

El agua es absorbida y forzada a
subir por las raíces

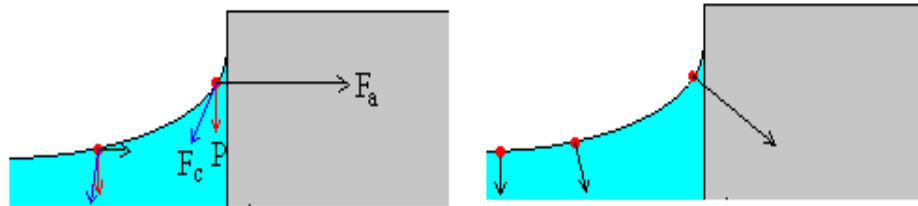
Ley de Laplace

$$dP = dF/dA = 2\gamma dl/(Rdl)$$

$$\Delta P = 2\gamma / R$$

Ley de Jurín

Si se coloca un capilar verticalmente en un recipiente de líquido que moje, el líquido asciende por el capilar, hasta alcanzar determinada altura. Si el líquido no moja, el nivel de líquido en el capilar es menor que en el recipiente.



La relación entre el radio del capilar r , el radio del menisco R y el ángulo de contacto θ , es $r = R \cos \theta$

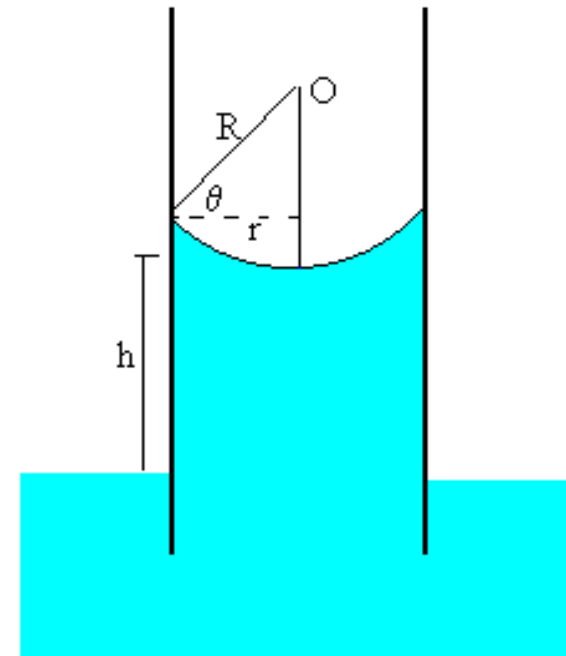
Debido a la curvatura de la superficie habrá una sobrepresión hacia el centro del menisco, que de acuerdo con la Ley de Laplace;

$$\Delta p = 2\gamma/R = 2\gamma \cos \theta / r$$

siendo γ el coeficiente de tensión superficial de la pared de vidrio con el líquido.

La altura h a la que asciende el nivel del líquido en el capilar será el dado por la presión hidrostática, siendo ρ la densidad del líquido y g_o la constante de gravedad

$$\Delta p = \rho g_o h$$



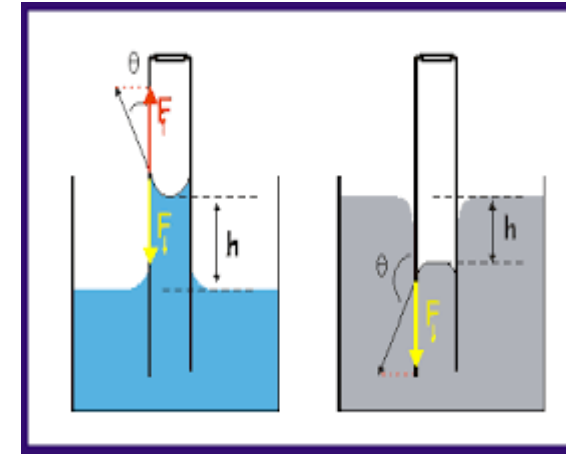
Ley de Jurín

En el momento que el líquido deja de ascender se igualan las dos presiones y se obtiene la altura

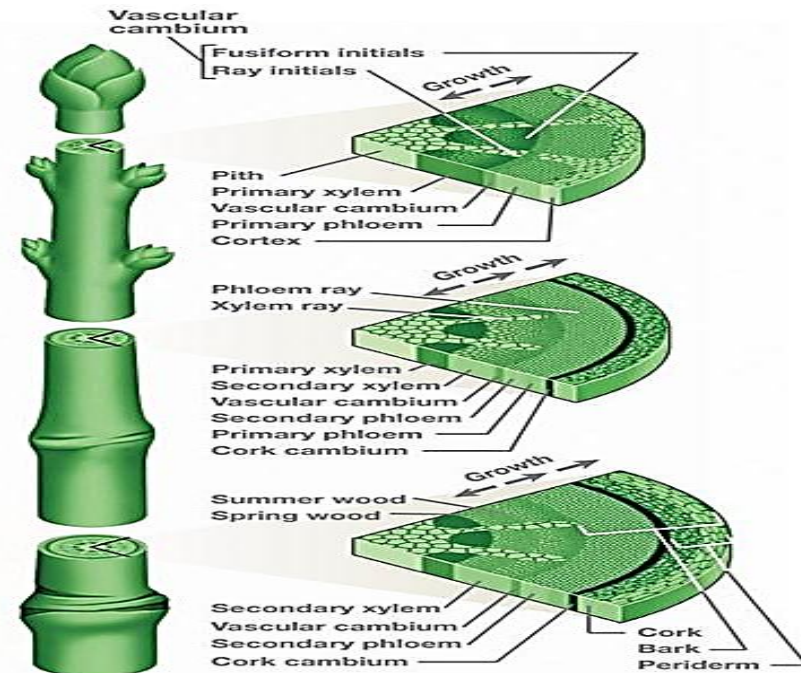
$$h = 2 \gamma \cos \theta / r \rho g_o$$

La altura a la que se eleva o desciende un líquido en un capilar es directamente proporcional a su tensión superficial y está en razón inversa a la densidad del líquido, ρ , y el radio del tubo r . Si el ángulo de contacto es pequeño, $\cos \theta = 1$ y como $\rho = 1$ para el agua, la expresión se simplifica:

$$h = 2 \gamma / r g_o$$



- Los árboles poseen estructuras especializadas para transportar agua: tejidos de transporte con xilema y floema.
- Las moléculas de agua son “dragadas” desde las raíces hacia lo más alto del árbol por acción capilar: sino fuera por los enlaces de hidrógeno ello no sería posible

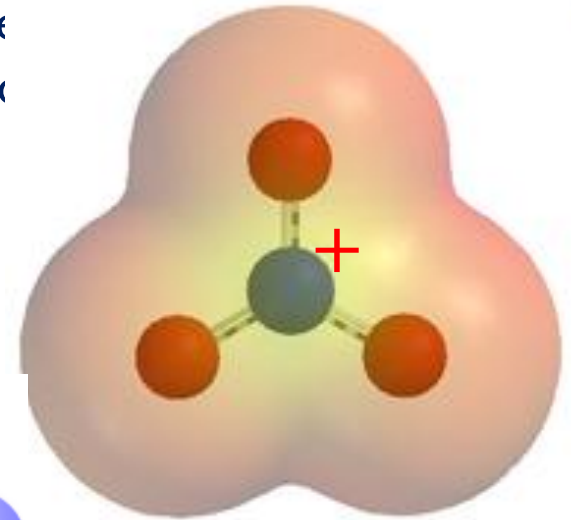
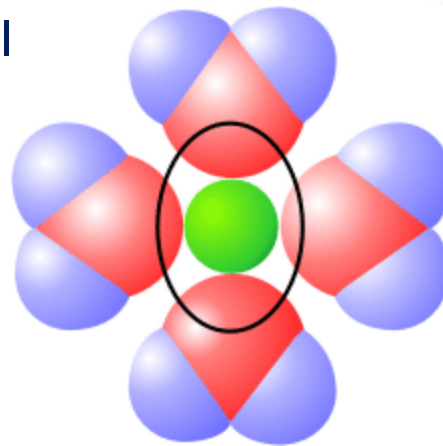


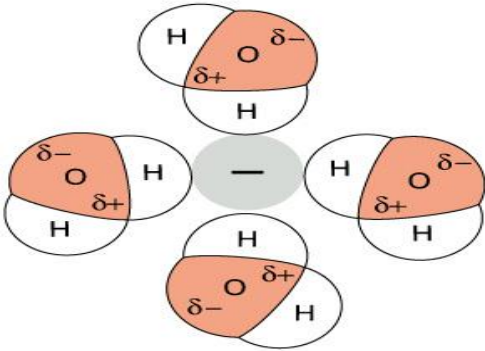
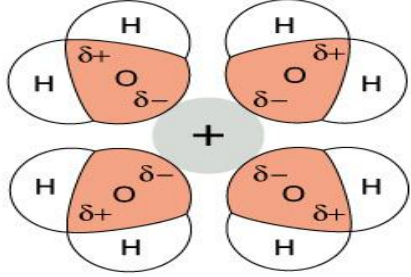
Electrolitos

Un **ion** es un átomo o molécula en el cual el número de electrones no es igual al número de protones, originando una carga eléctrica positiva o negativa. El término ión fue dado por primera vez por Michael Faraday a los portadores de carga que permiten circular entre el conductor electrónico y la solución, estableciendo un campo eléctrico.

Un **anión** significa del griego hacia arriba, ya que tiene más electrones que protones originando una carga eléctrica negativa. Contrariamente, el **catión** (hacia abajo) es un ion que tiene menos electrones que protones, teniendo entonces una carga positiva.

Como la carga de un protón es igual en magnitud a la carga de un electrón, la carga neta de un ión es igual al número de protones menos el número de electrones.

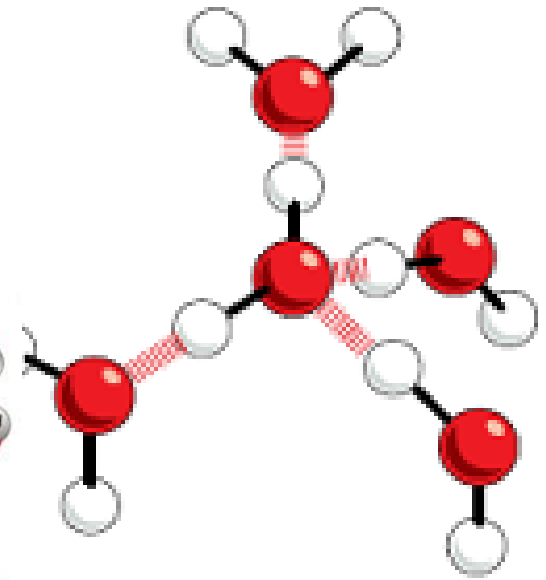
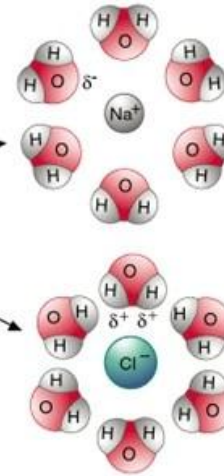
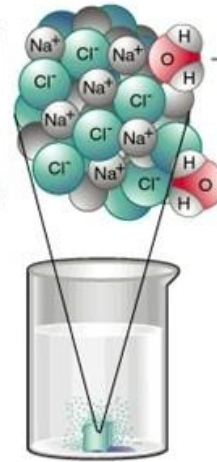




ión-solvente



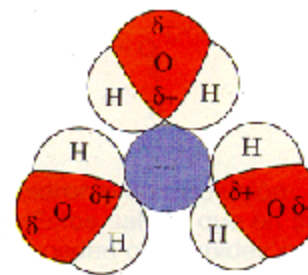
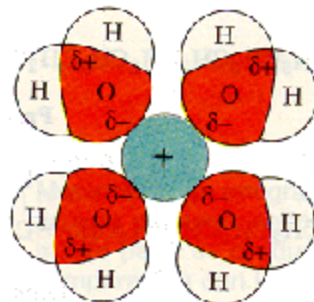
NaCl crystal



Estructura tetraédrica de agua por enlaces de hidrógeno

La formación de un enlace de hidrógeno en el agua libera – 20 kJ

La Estructura tetraédrica se rompe por la interacción ión-solvente formando otras estructuras que definen los coeficientes de actividad



Solvatación de iones por moléculas de agua orientadas.

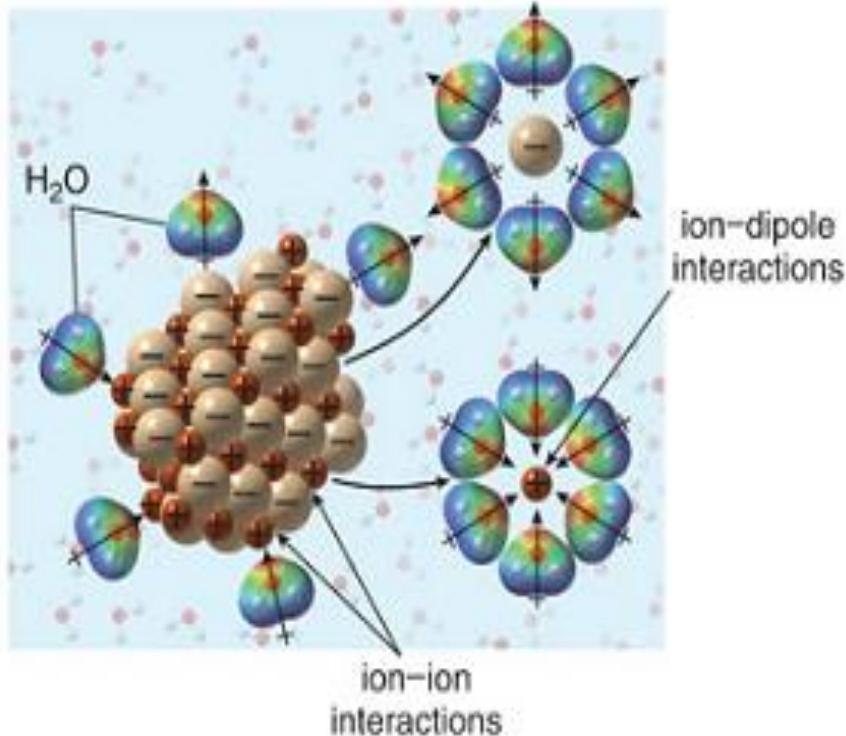
La acción del agua como disolvente de especies en iones es un fenómeno diferente a la disociación. Es más, el primero es una ionización y es un fenómeno físico donde se rompe la red del cristal por acción del solvente y se separan las mismas en iones.

Esto puede realizarse debido a que las interacciones fuertes ion-ion son reemplazadas por las más débiles pero más numerosas ion-dipolo.

disolución



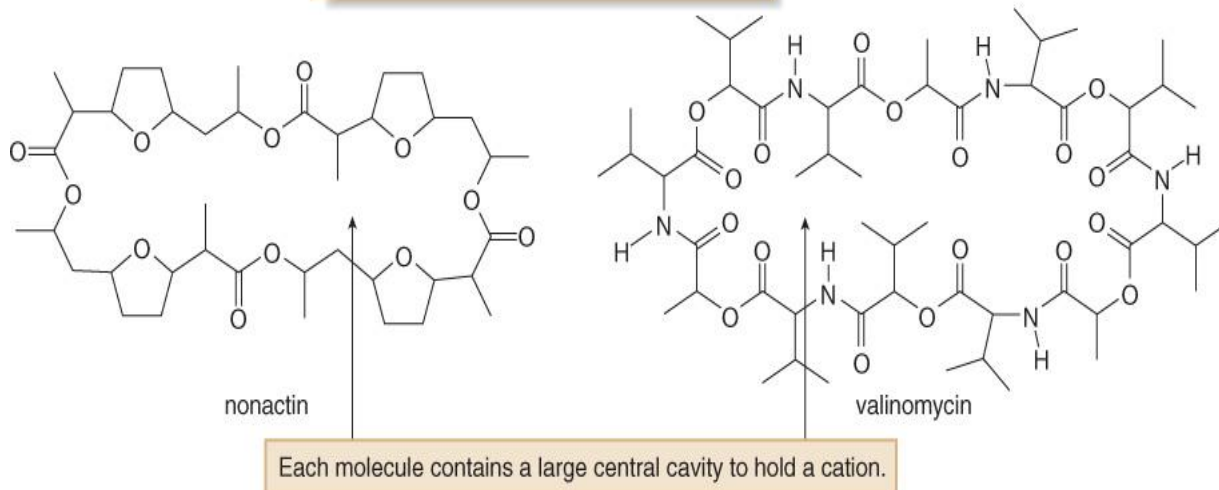
disociación



Transporte através de la celda en la membrana:

- Las moléculas polares y los iones son transportados através de la membrana encapsulados dentro de moléculas conocidas como **ionóforos**.
- Los **ionóforos** son moléculas orgánicas que complejean los cationes. Poseen una capa exterior hidrofóbica que los hace solubles en un interior nopolar de la membrana y una cavidad central con varios átomos de oxígeno cuyos pares de electrones desapareados complejean al ión central.

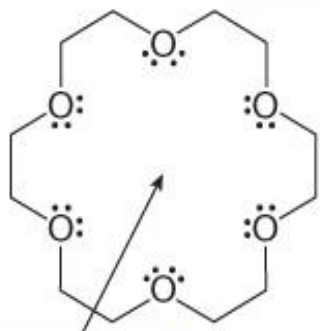
Naturally occurring antibiotic ionophores



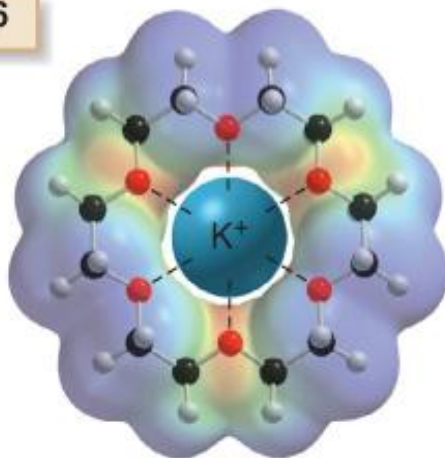
Varios **ionóforos** sintéticos pueden prepararse, y entre ellos los más importantes son los **éteres corona**.

Los **éteres corona** son éteres cíclicos que contienen varios átomos de oxígeno capaces de enlazar cationes específicos dependiendo del tamaño y la simetría de la cavidad.

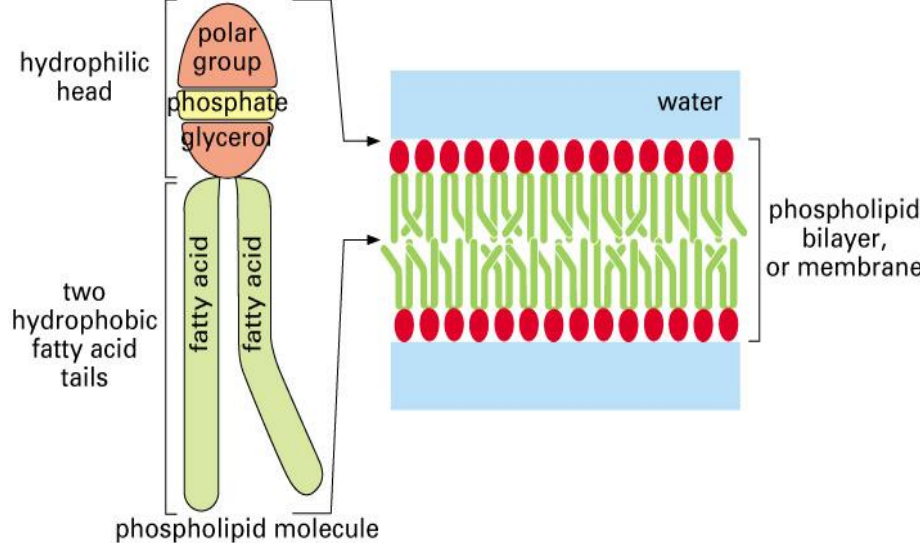
18-crown-6



polar interior

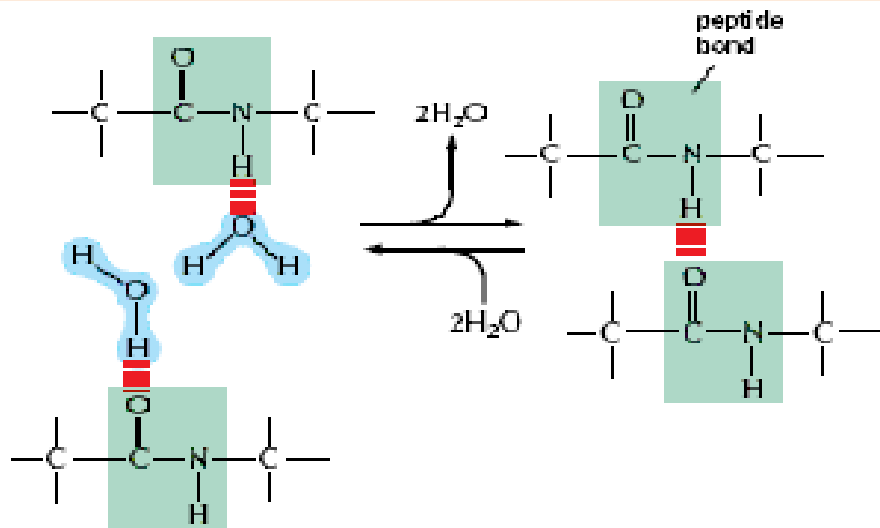


complex with K⁺



Los **éteres corona** en la naturaleza se sustituyen por compuestos derivados de aminoácidos y péptidos, capaces de formar enlaces de hidrógeno. Para las uniones peptídicas además se cumple un equilibrio entre los enlaces de hidrógeno con el agua y su posterior deshidratación para originar uniones **N-H---O=C**

En la estructura de la membrana en bicapas la presencia de cadenas largas de ácidos grasos produce rupturas en el ordenamiento del agua



Teoría de Debye-Hueckel de la Nube Iónica.

P. Debye y E. Hückel (1923) desarrollaron una teoría sobre las interacciones iónicas en electrolitos. Consideraron que los iones en solución se encuentran rodeados de un exceso de iones de carga opuesta (**atmósfera iónica**), que limita su movimiento.

El movimiento del ión está «retardado» por 2 aspectos: la atmósfera iónica se deforma cuando el ión central se mueve, de forma que el centro de la nube queda detrás del ión, además que su movimiento se ve rezagado por la atmósfera misma (**efecto de relajación**). Esta última, al tener carga opuesta a la del ion central, tenderá a moverse en sentido contrario a la del ion, debido al campo eléctrico, durante la migración (**efecto electroforético**). Las atracciones inter-iónicas y el efecto del solvente son, en esencia, la causa de la desviación que experimentan frente al comportamiento ideal.



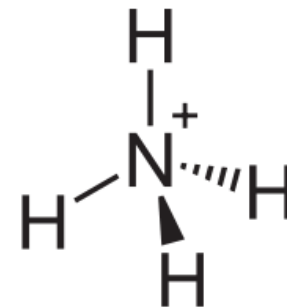
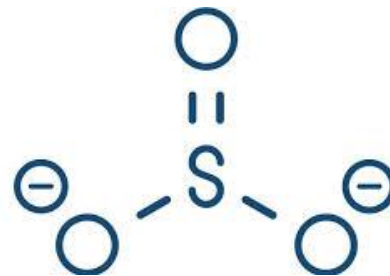
Peter Debye
24 de marzo de 1884–
2 de noviembre de 1966





Erich Hückel
9 de agosto de 1896–
16 de febrero de 1980

Actividad Iónica

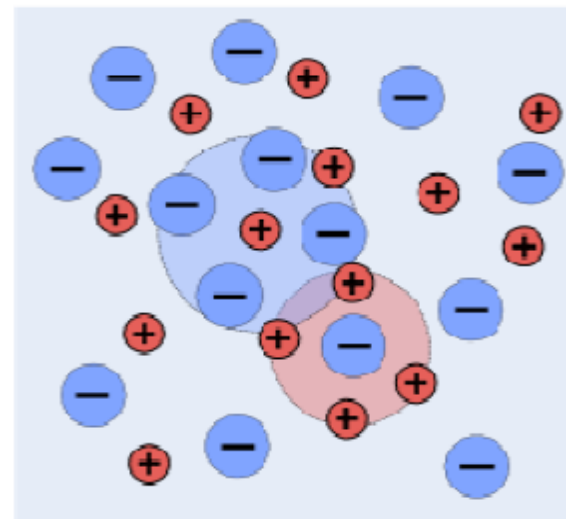


La **actividad** es una función propia de cada especie, la cual evalúa en el caso de disoluciones electrolíticas, los efectos de las interacciones ión-ión, asociaciones iónicas, efectos de interacción de las esferas de solvatación, movimientos térmicos, viscosos, etc. que hacen que la concentración esperada para la especie no lo sea tal.

La actividad se expresa como el producto de la concentración de la especie por un coeficiente llamado **coeficiente de actividad** de la especie disuelta,

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_i^o}$$

donde: C_i es la concentración molar de la especie i y C_i^o es la concentración molar en el estado standard de la especie i , cuyo valor es $C_i^o = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.



Teoría de Debye-Hueckel de la Nube Iónica.

La medida de los coeficientes de actividad es compleja y requiere de cierta sofisticación para disoluciones concentradas. Sin embargo, para el caso de electrolitos diluidos **Debye** y **Hückel** lograron encontrar una relación sencilla que vincula los coeficientes de actividad con la concentración iónica total del medio.

Se comienza con la **Ecuación de Poisson** para el potencial electrostático Ψ

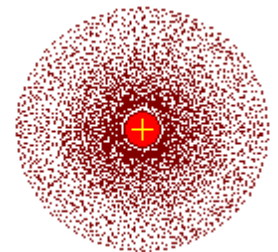
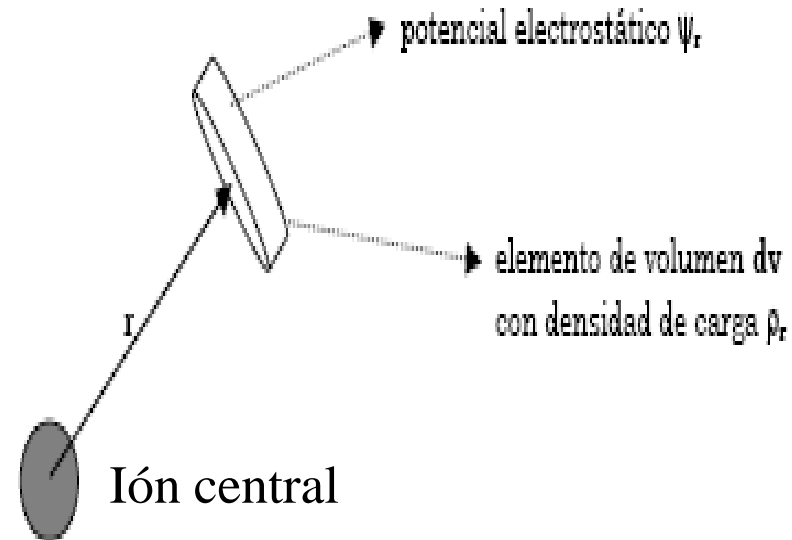
$$\nabla^2 \Psi = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

En coordenadas cartesianas el operador es:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

En coordenadas esféricas el operador es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$



Distribución de **Maxwell-Boltzmann** para la densidad volumétrica de carga;

$$\rho = \sum_i n_i Z_i e = \sum_i Z_i e n_i^0 \exp\left(\frac{-U}{kT}\right)$$

Componente radial exclusiva de la Ecuación de **Poisson** para iones esféricos;

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

Linealización de **Poisson-Boltzmann** para bajos campos Eléctricos, o por lo menos menores que la energía cinética térmica estadística promedio;

$$U = Z_i e \Psi \ll kT$$

$$\rho = \frac{-\sum_i (Z_i e)^2 n_i^0 \Psi}{kT}$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \frac{4\pi}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum_i Z_i^2 e^2 n_i^0 \Psi$$

Que lo podemos condensar en;

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

Siendo κ una constante propia del electrolito (reciproco del **espesor de nube iónica**) que rodea al ión

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \sum_i Z_i^2 n_i^0}{\epsilon\epsilon_0 kT}$$

Teoría de Debye-Hueckel de la Nube Iónica.

La solución de la ecuación diferencial será;
$$\Psi = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r) + \frac{B}{r} \exp(\kappa r)$$

Pero para las condiciones iniciales y de contorno se cumple que $B=0$ pues el potencial no debe divergir a infinito;

$$\Psi = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r)$$

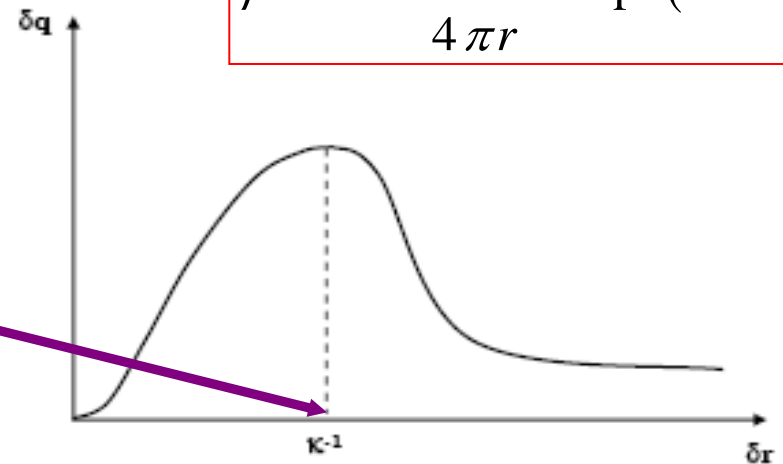
$$\rho = \frac{-\sum_i (Z_i e)^2 n_i^0 \Psi}{kT}$$

Por lo que usando la ecuación de Poisson tenemos la densidad volumétrica de carga:

$$\rho = -\frac{Z_i e \kappa^2}{4\pi r} \exp(-\kappa r)$$

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT \sum_i Z_i^2 n_i^0} \right)^{-1/2}$$

κ^{-1} espesor de la nube iónica



Redefiniendo esa densidad de carga en concentración por división con el **número de Avogadro** y la **constante de Faraday** ($F = N_A e$) y linealizando la exponencial (distancias pequeñas) se obtiene el factor que llamaremos **coeficiente de actividad γ** .

Coeficiente de Actividad

Ahora con el potencial electrostático y la carga obtenidas, debemos de calcular el trabajo para cargar un ión desde una carga nula, $q=0$, a una $Z_i e$;

$$W = W_{ion} + W_{nube} = \int_0^{Z_i e} \Psi dq = \int_0^{Z_i e} \frac{A}{r} \exp(-\kappa r) dq$$

Ese trabajo tendrá una componente del **ión central** y el de la **nube iónica** que sería su interacción ión-ión. Este término solamente multiplicado por N_A , permite calcular la contribución para todo el sistema;

$$\Delta \mu_{ión-ión} = N_A W_{nube}$$

Por otro lado ese cambio de potencial químico de la interacción ión-ión es el responsable del apartamiento de la idealidad y por ende;

$$\Delta \mu_{ión-ión} = \mu_{real} - \mu_{ideal} = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i C_i) - (\mu_i^o + RT \ln(C_i)) = RT \ln \gamma_i$$

Según lo que acabamos de ver se cumplirá; $RT \ln \gamma_i = \frac{-N_A (Z_i e)^2}{2 \epsilon \epsilon_o \kappa^{-1}}$

donde el espesor de la nube κ^{-1} la podremos expresar como un promedio de Concentraciones y cargas conocido como **«fuerza iónica», I**.

$$\boxed{\kappa = BI^{1/2}} \quad B = e \sqrt{\frac{2 N_A \rho}{\epsilon \epsilon_o kT}}$$

Coeficiente de Actividad

La ecuación resumida permite calcular el coeficiente de actividad γ_i en base al potencial eléctrico entre dos iones iguales de estado de oxidación Z_i ;

$$-\log \gamma_i = \frac{\overset{\circ}{A} Z_i^2 \sqrt{I}}{(1 + \kappa a)}$$

Ley de Debye-Hueckel

$$\overset{\circ}{A} = \sqrt{2 \pi N_A \rho} \left(\frac{e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 k T} \right)^{3/2}$$

donde: $\overset{\circ}{A}$ es una constante que involucran el tipo de disolvente y la temperatura de trabajo y a es el radio iónico promedio. En condiciones de concentraciones menores a 0.001 M, solamente se considera el numerador y se llama **Ley Límite de Debye-Hueckel**.

$$-\log \gamma_i = \overset{\circ}{A} Z_i^2 \sqrt{I}$$

$\overset{\circ}{A}$ para el agua pura es $0.509 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$,

I es la fuerza iónica del medio electrolítico definida:

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

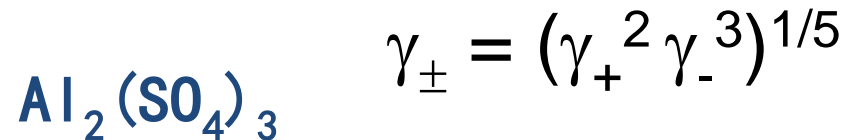
La **fuerza iónica** es una propiedad que caracteriza a la conductividad eléctrica de todo el medio electrolítico, o sea de un compuesto entero en un disolvente, mientras que la **movilidad iónica**, es una propiedad de un ion aislado.

Coefficiente de Actividad

El **coeficiente medio de actividad iónica** γ_{\pm} se define como la media geométrica de los coeficientes iónicos de actividad.

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{+}^{v_{+}} \cdot \gamma_{-}^{v_{-}} \right)^{1/(v_{+} + v_{-})}$$

donde los γ_{+} y γ_{-} responden a los coeficientes de actividad y v_{+} y v_{-} los números estequiométricos del catión y el anión respectivamente.



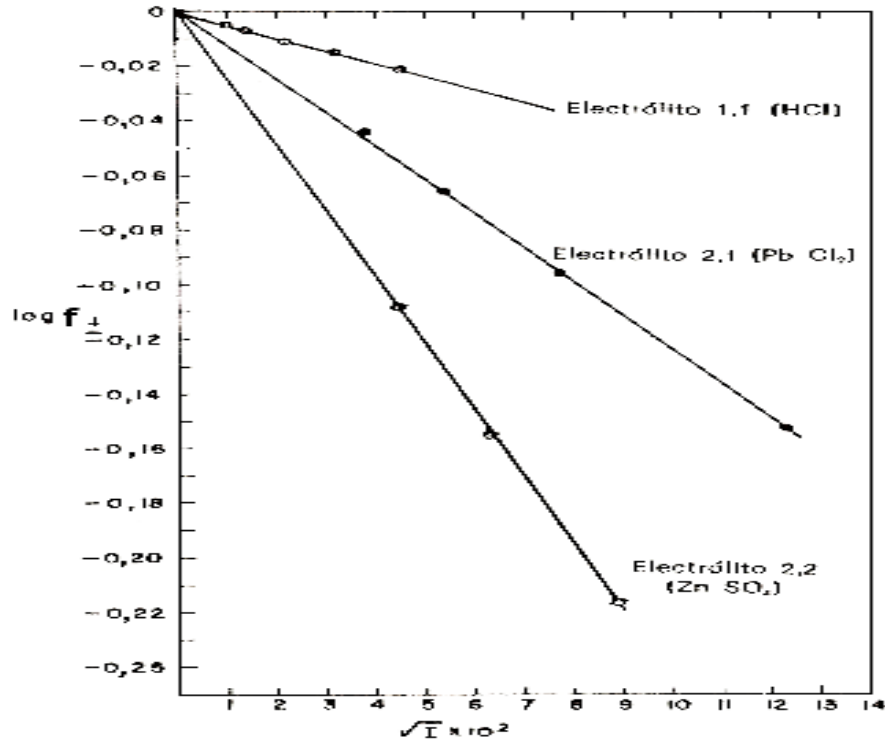
puesto que el coeficiente estequiométrico para el ion aluminio es 2 y para el sulfato es 3.

Para el cálculo de los coeficientes medios de actividad podemos usar la misma ecuación de la **Ley límite** pero modificada de la forma siguiente:

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

Dependencia de la actividad con concentración

La fuerza iónica es una propiedad que caracteriza a la conductividad eléctrica de todo el medio electrolítico, o sea de un compuesto en un solvente dado, mientras que la movilidad iónica es una propiedad de un ion aislado.



Actividad iónica

Coefficientes de actividad

Coefficientes de actividad iónicos medios (γ^{\pm}) en agua a 298 K

| Concentración (M) | KCl ^(a) | CaCl ₂ ^(b) |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|
| 0.001 | 0.966 | 0.888 |
| 0.01 | 0.902 | 0.732 |
| 0.1 | 0.770 | 0.524 |
| 1.0 | 0.607 | 0.725 |

$$(a) \gamma^{\pm} = \sqrt{\gamma^{+} \times \gamma^{-}}$$

$$(b) \gamma^{\pm} = \sqrt[3]{\gamma^{+} \times (\gamma^{-})^2}$$

La ecuación de Debye – Hückel se aplica sólo para soluciones diluidas (menor a 1mM de concentración). Sin embargo, da buenos resultados para electrolitos univalentes de concentración aproximada a 0.1 M. Para soluciones mas concentradas tiene que modificarse considerando otros factores y parámetros propios del ión en estudio.

Iónica y actividad

Ejemplos: determinar coef. act. de iones H^+ y Cl^-

$$\begin{aligned} \text{HCl } 0.10 \text{ M} \quad \log \gamma_{\text{H}^+} &= -0.509 Z_{\text{H}^+}^2 \sqrt{I} \\ \log \gamma_{\text{Cl}^-} &= -0.509 Z_{\text{Cl}^-}^2 \sqrt{I} \end{aligned}$$

Con

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{H}^+] Z_{\text{H}^+}^2 + [\text{Cl}^-] Z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} (0.10 + 0.10) = 0.10 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{Entonces:} \quad \log \gamma_{\text{H}^+} &= -0.509 (0.10)^{0.5} = -0.509 (0.316) = -0.1608 \\ \log \gamma_{\text{Cl}^-} &= -0.509 (0.10)^{0.5} = -0.509 (0.316) = -0.1608 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{H}^+} &= 10^{-0.1608} = 0.691 & \gamma_{\text{Cl}^-} &= 10^{-0.1608} = 0.691 \\ a_{\text{H}^+} &= \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = 0.691 (0.1) = 0.0691 & a_{\text{Cl}^-} &= a_{\text{HCl}} \end{aligned}$$

En el caso de electrolito binarios monovalentes los coeficientes de actividad aniónico y catiónico son iguales

Iónica y actividad

Ejemplos determinar coef. act. de ion H^+ en una solución que contiene HCl 0.10 M + $CaCl_2$ 0.2 M

$$\log \gamma_{H^+} = - 0.509 Z_{H^+}^2 \sqrt{I}$$

Con $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([Ca^{++}] Z_{Ca^{++}}^2 + [H^+] Z_{H^+}^2 + [Cl^-] Z_{Cl^-}^2) =$

$$I = \frac{1}{2} [(0.20(2)^2 + 0.10(1)^2 + 0.50(-1)^2] = 1.40/2 = 0.70 \text{ M}$$

Entonces: $\log \gamma_{H^+} = - 0.509 (0.70)^{0.5} = - 0.509 (0.837) = -0.426$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0.426} = 0.375 \quad a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+] = 0.375(0.1) = 0.0375$$

En el caso de mezclas de electrolitos binarios y ternarios mono- y bivalentes el coeficiente de actividad catiónico baja considerablemente y es diferente al aniónico.