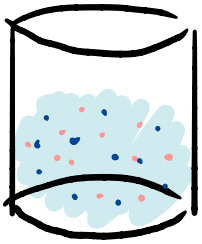
Dissolucions d'electrolits

capítol 5



Un electròlit és una substància que es dissocia en ions

$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

També hi ha solutes que no es dissocien en ions

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_6$

Potencial Químic (μ_i)

$$\mu_2 = \left(\frac{\delta G}{\delta n_2}\right)_{p,T,n_1}$$

ELECTROLITS FORTS

Es dissocien totalment

$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

ELECTROLITS FEBLES

Es dissocien parcialment

$HF \xrightleftharpoons{H_2O} H^+(aq) + F^-(aq)$

$$\mu_+ = \left(\frac{\delta G}{\delta n_+}\right)_{p,T,n_-,n_1}$$

no té sentit físic, no es pot calcular

No podem modificar el nombre de mols de cations i mantenir constant el d'aniions perquè la solució no seria electroneutre

No podem calcular el potencial químic de cada ió però sí diferents magnituds termodinàmiques mitjanes

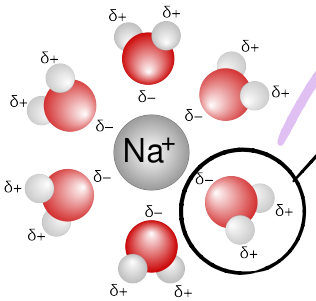
$$\gamma_\pm^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \qquad m_\pm^{\nu} = m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}$$

$$r_\pm^{\nu} = r_+^{\nu_+} \cdot r_-^{\nu_-} \qquad a_\pm^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T) + \nu \cdot RT \ln\left(\gamma_\pm \cdot r_\pm \frac{m}{m^\circ}\right)$$

$= \gamma_\pm \cdot m_\pm / m^\circ$

$= a_\pm$



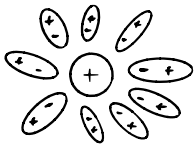
SOLVATACIÓ

és la interacció entre el dissolvent i els ions del solut

H_2O = Dissolvent polar

$\delta^+H - O^{\delta^-} - H\,\delta^+$

Les molècules d'aigua envolten els ions (δ^+ amb l'anió i δ^- amb cació)

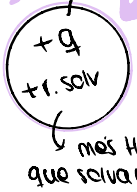


→ en 3D és una esfera amb un radi de solvatació característic i amb un nombre de molècules d'H_2O que l'embolcallen propi de cada ió. ($n_{Na^+} = 7 \pm 8$)

RADI SOLVATACIÓ, 25°C H_2O

	Radi iònic	Radi solvatació
Li^+	0.78 Å	3.82 Å
Na^+	0.95 Å	3.58 Å
K^+	1.33 Å	3.31 Å

+ r atòmic ⇔ − ρ ⇔ − $\vec{E}$(ió) ⇔ − r. solvatació



	Radi iònic	Radi solvatació
Mg^{2+}	0.85 Å	10.8 Å
Ca^{2+}	0.99 Å	9.6 Å
Ba^{2+}	1.35 Å	8.8 Å

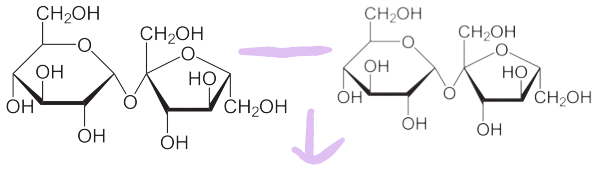
INTERACCIONS IÓ–IÓ

Són les causants de la no idealitat de la solució.

Dissolució ideal → no utilitzem el mateix criteri que en mescles: les molècules del soluts no interaccionen igual amb l'H_2O que amb elles mateixes (subst pura = soluta)

Una dissolució ideal és aquella en què el solut està infinitament diluït.

$\gamma_\pm = 1$ → Per un electròlit $\gamma_\pm$ és molt diferent d'1 que per un soluto normal



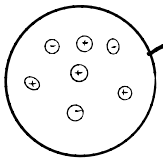
Interaccions de curt abast: han d'estar molt a prop per interactuar i desviar la idealitat

Interaccions de llarg abast: els ions interactuen estan lluny perquè les forces electrostàtiques són molt atractives i per tant hi ha una major desviació de la idealitat

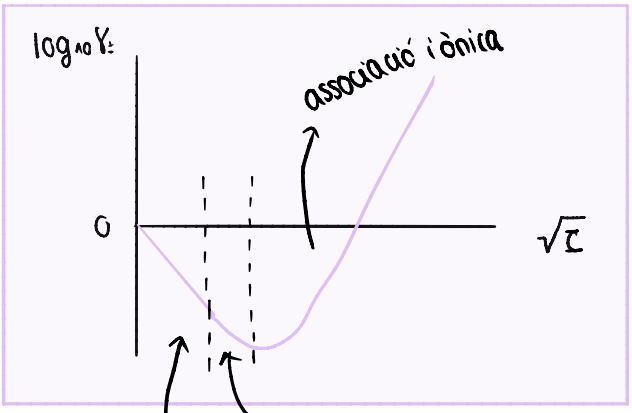
MÈTODE DE DEBYE-HÜCKLE

→ Considera un ió qualsevol d'un electròlit com a càrrega puntual distribuït aleatòriament en un medi continu (ignorant el solvent)

↳ Donada ⊕ quants ions positius hi haurà respecte els negatius?



→ atmosfera iònica = distància que ens hem de separar de ⊕ perquè $\sigma_T = 0$.



llei de Debye-Hückle

És més gran quan [c]↓ i més petita quan [c]↑

$r_{atm\ iònica} >>> r_{esfera\ solvatació}$

$$\log_{10}\gamma_{\pm i} = -A\,|z_+ z_-|\cdot\sqrt{I/c^\circ \cdot m^\circ}$$

constant que depèn del solvent i la temperatura $A_i(H_2O, 25°C) = 0.509$
$A_{i,m}$ (" ") = 0.510

Llei límit de Debye-Hückle (per valors de [c] baixos

Força iònica = càrrega efectiva d'una solució

$$I = \tfrac{1}{2}\left(\Sigma c_i \cdot z_i^2\right)$$

$$\log_{10}\gamma_{\pm,c} = \frac{-A\,|z^+ \cdot z^-|\sqrt{I/c^\circ}}{1+\sqrt{I/c^\circ}}$$

Llei de Debye-Hückle (només es pot aplicar quan disminueix $\gamma_\pm$)

Ió NaCl + K_2SO_4: Iació, $\gamma_\pm$ NaCl, $\gamma_\pm$ K_2SO_4

(!) I és una propietat de la dissolució i $\gamma_\pm$ és una propietat de l'electròlit

El model de Debye-Hückle considera un medi continu, però les molècules dels ions i el solvent interactuen → SOLVATACIÓ → MODIFICACIÓ COEFICIENT ACTIVITAT

↓

agrupament de molècules del dissolvent al voltant de l'ió → si augmenta la concentració d'ions augmenta la quantitat de dissolvent solvatat i disminueix la quantitat de dissolvent lliure que pot dissolure més soluto

ASSOCIACIÓ IÒNICA es dóna quan dos ions de signe contrari s'acosten de manera que la interacció electrostàtica és suficientment intensa com per mantenir-los units formant un parell iònic

→ es comporta com una única partícula amb menys càrrega que la dels ions per separat

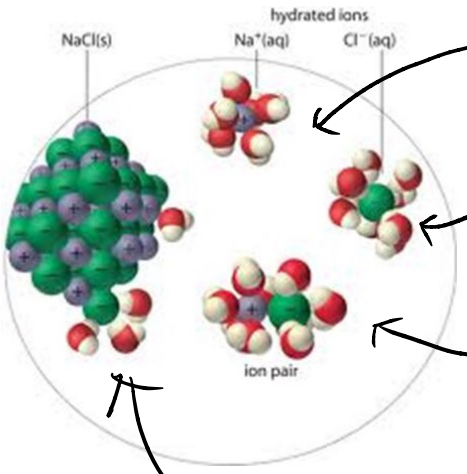
↓

DISMINUCIÓ EFECTIVA DE LA FORÇA IÒNICA → no contemplat al model Debye-Hückle

||

augment $\gamma_{\pm i}$ ⇒ recuperació idealitat

Té lloc a concentracions elevades perquè els ions no es poden solvatar



ions solvatats

parell iònic

solut no dissolt