

# TEMA-2-FISICOQUIMICA.pdf



ElDreamteam



Físico-Química Farmacéutica



2º Grado en Farmacia



Facultad de Farmacia  
Universidad Complutense de Madrid

The advertisement features several Garnier PureActive skincare products: a serum bottle, a tube of daily UV cream, and a face mask jar. A young couple's faces are shown in a circular inset. The text includes:  
SERUM ANTI-IMPERFECCIONES  
FLUIDO ANTI-UV DIARIO  
GARNIER PureActive  
Ojalá aprobar matemáticas fuese tan fácil como usar la rutina anti-imperfecciones de PureActive  
PARA LOS DOS  
CREMA HIDRATANTE MATIFICANTE



## TEMA 2: MAGNITUDES PARCIALES. DISOLUCIONES REALES. CONCEPTO DE ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

- ECUACIONES DE GIBBS

En sistemas de masa variable, varios componentes, i , una fase (homogéneo)

$$dU(S, V, n_i) = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH(S, P, n_i) = T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA(T, V, n_i) = -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG(T, P, n_i) = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Sistemas de masa variable:  
una fase en equilibrio  
mecánico y térmico,  
solo trabajo P-V

- MAGNITUDES PARCIALES

De manera general tenemos:  $\bar{X}(T, p, \eta) = \bar{X} = \left( \frac{\partial X}{\partial \eta} \right)_{T, p, \eta}$

Representan la magnitud intensiva de la correspondiente magnitud extensiva. Las magnitudes parciales cumplen todas las relaciones termodinámicas que hay entre las propiedades extensivas de un sistema.

Una propiedad molar parcial es una cantidad termodinámica que indica cómo una propiedad extensiva de una solución (o mezcla) varía con los cambios en la composición molar a T y P constantes.

- **Volumen molar parcial**

Supongamos que formamos una disolución de masa variable mezclando a T y P constantes n1, n2, ..., nr moles de las sustancias 1, 2, ..., r.

Sean V\*m,1,..., V\*m,r los volúmenes molares de las sustancias puras 1,2,..., r a T y P cte, y sea V\* el volumen total de los componentes puros sin mezclar a T y P constante, el volumen total de todos los componentes antes de la mezcla será:

$$V^* = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \bar{V}_2^* + \dots + n_r \bar{V}_r^* = \sum_i n_i \bar{V}_i^*$$

El asterisco indica que la propiedad se refiere a una sustancia o un conjunto de sustancias puras.

Después de la mezcla, se encuentra en general que el volumen (V) de la disolución **NO** es igual al V previo a la mezcla.

$$V \neq V^*$$

Por ejemplo, la adición de 50,0 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O a 50,0 cm<sup>3</sup> de etanol, a 20°C y 1 atm, resulta en una disolución cuyo volumen es de 96,5 cm<sup>3</sup>.

**ΔVm=0 solo en el caso de una disolución ideal**

La diferencia entre el V de la disolución real y V\* se debe a:

- 1) Las diferencias entre las fuerzas intermoleculares existentes en la disolución y las existentes en los componentes puros.
- 2) Las diferencias entre el empaquetamiento de las moléculas en disolución y los componentes puros.
- 3) Se debe a los distintos tamaños y formas de las moléculas que se mezclan.

El volumen total de la disolución después de mezclar será:

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

VOLUMEN MOLAR  
PARCIAL

Volumen molar parcial del componente i en disolución: se define como el cambio que se produce en el volumen de la disolución al variar los moles de la sustancia i en dicha disolución.

La **velocidad de cambio del volumen** de una disolución con respecto a n<sub>i</sub> (T, P y n<sub>j</sub> constantes) será:

$$\bar{V}_i = \left[ \frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$$

### Resumen de las ecuaciones:

- Volumen de la disolución:  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$
- Suma de los volúmenes de los componentes sin mezclar:  $V^* = \sum_i n_i \bar{V}_i^*$
- Volumen de mezcla:  $\Delta V^M = V - V^* = \sum_i n_i \bar{V}_i - \sum_i n_i \bar{V}_i^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - \bar{V}_i^*)$ 
  - Si  $\Delta V^M = 0 \rightarrow$  disolución ideal
  - Si  $\Delta V^M < 0 \rightarrow$  interacciones atractivas
  - Si  $\Delta V^M > 0 \rightarrow$  interacciones repulsivas

### • MAGNITUDES DE MEZCLA $\Delta X^m$

Representan la diferencia entre el valor de la magnitud en la disolución y la de los componentes puros

$$\Delta_{\text{mezcla}} X = X_{\text{disolución}} - X^*$$

### • DISOLUCIONES NO IDEALES

Son disoluciones que se alejan de la idealidad. Desviación positiva o negativa respecto a la ley de Raoult. No podemos tratar con las dos leyes anteriores, tenemos que introducir el concepto de actividad. Pueden ser:

- Disoluciones sólidas y líquidas de no electrolitos
- Disoluciones de electrolitos: presentan importantes desviaciones respecto al comportamiento ideal: **NUNCA SON IDEALES.**
- Disoluciones de gases no ideales

Al igual que para una disolución ideal, en el equilibrio los potenciales químicos de un componente en las fases gas y disolución de una disolución real son iguales.

*En el estado estándar*

$$\mu_i^{\text{disolución}} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

*Recordamos que para una sustancia pura:*

$$\mu_i^*(\text{líquido}) = \mu_i^*(\text{vapor}) = \mu_i^*$$

Como es una disolución no ideal **NO** se cumple la Ley de Raoult y, además, el **potencial químico** de una disolución no ideal suele expresarse en **términos de actividad y coeficiente de actividad**.

$$\mu_i^{\text{real}}(T, P, n_j) = \mu_i^0(T, P, n_j) + RT \ln a_i$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*}$$

Para definir el estado estándar: si i se encuentra en sus estado normal se cumple que:

$$\mu_i = \mu_i^0 \rightarrow RT \ln a_i = 0 \rightarrow a_i = 1$$

# ¿DÍA DE CLASES infinitas?



*masca  
y fluye*



# Físico-Química Farmacéutica



**Comparte estos flyers en tu clase y consigue más dinero y recompensas**



- 1** Imprime esta hoja
- 2** Recorta por la mitad
- 3** Coloca en un lugar visible para que tus compis puedan escanear y acceder a apuntes
- 4** Llévate dinero por cada descarga de los documentos descargados a través de tu QR

## Banco de apuntes de la

**WUOLAH**



Comparamos la ecuación de la actividad con el  $\mu_i$  de una disolución líquida ideal:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^o + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$$

Restamos el potencial químico de una disolución ideal a una real obtenemos:  $\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i$

Donde  $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$  es el coeficiente de actividad.

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln \frac{a_i}{x_i}$$

En una disolución ideal  $a_i = X_i$ .

La actividad  $a_i$  reemplaza a la fracción molar en la expresión del potencial químico. El coeficiente de actividad mide el grado de desviación de la sustancia  $i$  respecto al comportamiento ideal o del diluido ideal.

$$a_i > X_i \rightarrow \gamma_i > 1 \rightarrow \ln \gamma_i > 0 \rightarrow \mu_i^{real} - \mu_i^{ideal} > 0 \rightarrow \mu_i^{real} > \mu_i^{ideal}$$

- El componente  $i$  en la disolución real es **menos estable** que en la correspondiente ideal
- Las **fuerzas intermoleculares** son **menores** en la disolución real que en la correspondiente ideal

$$a_i < X_i \rightarrow \gamma_i < 1 \rightarrow \ln \gamma_i < 0 \rightarrow \mu_i^{real} - \mu_i^{ideal} < 0 \rightarrow \mu_i^{real} < \mu_i^{ideal}$$

- El componente  $i$  en la disolución real es **mas estable** que en la correspondiente ideal
- Las **fuerzas intermoleculares** son **mayores** en la disolución real que en la correspondiente ideal

#### • ESTADOS ESTÁNDAR PARA COMPONENTES DE DISOLUCIONES NO IDEALES

Para completar las definiciones de actividad y coeficiente de actividad, debe especificarse el estado estándar de cada componente de la disolución. Se usan 2 convenciones.

- **Convenio I o simétrico.** Se aplica en **disoluciones ideales** (ley de Raoult). Sus componentes tienen composición parecida. (las fracciones molares se parecen). Disolución donde las fracciones molares de todos los componentes pueden variar en un amplio intervalo. El caso más común es una disolución de dos líquidos por ej. Etanol-Agua. Esta convención pone todos los componentes al mismo nivel, no destaca ninguno como disolvente.

- **Convenio II.** se aplica en **disoluciones diluidas ideales** (ley de Henry) . Sus componentes tienen composición muy diferente (las fracciones molares no se parecen). Utilizamos un solvente y un soluto y por tanto, tenemos dos actividades y dos coeficientes de actividad diferentes. En este caso sí que diferenciamos entre soluto y disolvente.

#### CONVENCIÓN 1

El estado normal de cada componente  $i$  según el convenio I se toma como  $i$  puro a la presión y temperatura de la disolución.

$\mu_{I,i}^0 \equiv \mu_i^* (T,P)$  para todos los componentes, donde el subíndice I indica la elección de estados normales del Convenio I, el superíndice  $^0$  indica el estado normal, y el  $*$  indica la sustancia pura.

Según el convenio I  $\mu_i = \mu_{I,i}^0 + RT \ln \gamma_{I,i} x_i$

De aquí se deduce que el coeficiente de actividad para una disolución ideal es igual a 1. Para una disolución no ideal, las desviaciones de las con respecto a 1 miden la desviación del comportamiento de la solución con respecto al comportamiento de una disolución ideal.

Cuando tenemos un componente único que tiende a ser puro (Cuando  $X_i \rightarrow 1$  ( $T$  y  $P$  const.)), el potencial químico  $\mu_i$  tiende a  $\mu_i^*$ , y entonces la disolución se vuelve i pura. Entonces, podemos escribir:

$$\mu_i^* = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \gamma_{I,i} \quad \text{o} \quad \ln \gamma_{I,i} = 0 \quad \text{y} \quad \gamma_{I,i} = 1$$

Por tanto,  
sabremos que:

$$\gamma_{I,i} \rightarrow 1 \text{ cuando } X_i \rightarrow 1$$

El coeficiente de actividad según la Convención I de la especie i tiende a 1 cuando la composición de la solución se aproxima a i pura y cualquier componente puede ser disolvente.

#### • DETERMINACIÓN DE ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Es importante conocer los coeficientes de actividad para poder conocer los potenciales químicos y entonces poder determinar las demás propiedades termodinámicas.

Los coeficientes de actividad suelen encontrarse a partir de los valores de presión de vapor.

$$\left. \begin{array}{l} \mu_i^{\text{ideal}} \equiv \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i \\ \mu_i^{\text{real}} \equiv \mu_{I,i}^0(T, P) + RT \ln a_i \end{array} \right\} \rightarrow \text{Ley de Raoult}$$

Como el potencial estándar tiene el mismo significado en ambas expresiones tendremos que  $P_i = a_{I,i} P_i^*$

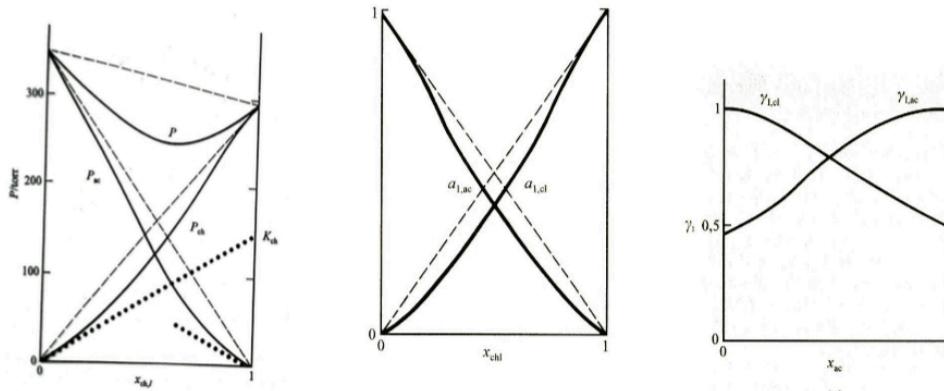
Y por tanto  $a_{I,i} = P_i / P_i^*$  donde  $P_i$  es la presión de equilibrio de i sobre la disolución y  $P_i^*$  es la

presión de vapor de i puro a la T de la disolución.

Sabiendo que:  $a_{I,i} = \gamma_{I,i} X_i \rightarrow P_i = \gamma_{I,i} X_i P_i^* \quad \text{o} \quad P_i Y_i = \gamma_{I,i} X_i P_i^*$

Ley de Raoult modificada para permitir la no idealidad de la disolución

#### Ejemplo de graficas (CONVENCIÓN I)



Mezcla acetona-cloroformo

#### CONVENCIÓN 2

Uno de los componentes (disolvente A) se trata de forma diferente al resto de componentes (solutos i). Los estados estándar de soluto y disolvente son los mismos que los usados para **disoluciones diluidas ideales**.

Es útil cuando únicamente el **disolvente** tiene una **fracción molar cercana a 1**.

##### Para el DISOLVENTE

$$\mu_{II,A}^0 \equiv \mu_A^*(T, P) \rightarrow \mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln \gamma_{II,A} X_A$$

$$\gamma_{II,A} \rightarrow 1 \text{ cuando } X_A \rightarrow 1$$

##### Para cada SOLUTO i ≠ A

$$\gamma_{II,i} \rightarrow 1 \text{ cuando } X_A \rightarrow 1$$

Ojalá tu ex te hubiese dejado las cosas tan claras como Garnier la piel.

**GARNIER**  
PureActive

#### • DETERMINACIÓN DE ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Si antes lo hemos hecho con la ley de Raoult (convenio I), ahora lo tenemos que hacer con la ley de Henry (convenio II).

$$\mu_i^{\text{dil-ideal}} \equiv \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i$$

Ley de Raoult (disolvente)

$P_i = X_i P_i^*$

Ley de Henry (sólido)

$P_i = K_i X_i$

Teniendo en cuenta que  $\mu_i^{\text{real}} \equiv \mu_{II,i}^0(T, P) + RT \ln a_i$

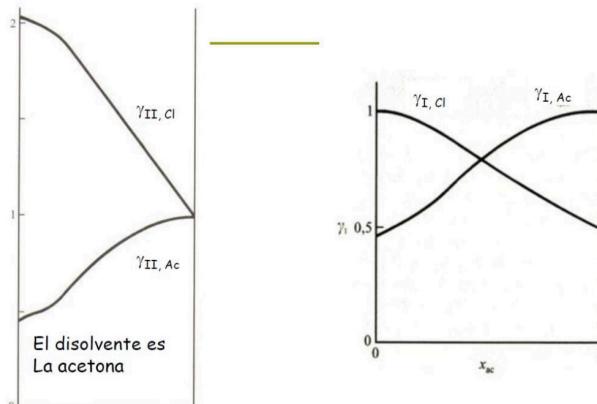
$$P_i = K_i a_{II,i} = K_i \gamma_{II,i} X_i \quad \text{Para } i \neq A, \text{ vapor ideal}$$

$$P_A = a_{II,A} P_A^* = \gamma_{II,A} X_A P_A^* \quad \text{vapor ideal, } P \text{ no muy alta}$$

$$\gamma_{II,i} = P_i / P_i^{\text{dil-ideal}}$$

$$\gamma_{II,A} = P_A / P_A^{\text{dil-ideal}}$$

Ejemplo de gráfica de actividad y coeficiente de actividad para una disolución real. Criterio II (racional)



Resumiendo  $\gamma_I$  mide las desviaciones con respecto al comportamiento de disolución diluida;  $\gamma_{II}$  mide las desviaciones con respecto al comportamiento de disolución diluida ideal.

#### • FUNCIONES DE EXCESO

Propiedades termodinámicas de una disolución no ideal. En las disoluciones ideales eran funciones de mezcla, y en disoluciones reales serán funciones de exceso.

De forma general:  $\Delta X^E \equiv X - X^{\text{id}}$

La **energía de Gibbs de exceso (GE)** de una mezcla de líquidos se define como la diferencia entre la energía de Gibbs G de la disolución y la energía de Gibbs ( $G^{\text{id}}$ ) de la hipotética disolución ideal de igual composición y a idénticas T y P que la disolución real:

$$\Delta G^E \equiv G - G^{\text{id}}$$

$$\text{Restando } G^{\text{id}} = H^{\text{id}} - TS^{\text{id}} \text{ de } G = H - TS \rightarrow \Delta G^E = H^E - TS^E$$

Recordando  $G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^* + RT \ln \gamma_{i,i} X_i)$   
que:

Y dado que en una disolución ideal:

$$G^{\text{id}} = \sum_i n_i (\mu_i^* + RT \ln X_i) \quad \text{Siendo } \gamma_{i,i} = 1$$

**WUOLAH**

Restando  $G - G^{\text{id}}$  tendremos que:  $\mathbf{G} - \mathbf{G}^{\text{id}} = \Delta G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_{l,i}$

De esta forma GE se puede calcular a partir de los coeficientes de actividad. De la misma manera si GE es conocido como función de la composición, se pueden calcular los coeficientes de actividad.

De la misma manera podemos conocer las demás funciones de estado:

$$\Delta S^E = S - S^{\text{id}} = - \frac{\delta G^E}{dT} = - R \sum_i n_i \ln \gamma_{l,i} - RT \sum_i n_i \frac{\delta \ln \gamma_{l,i}}{dT}$$

$$\Delta V^E = V - V^{\text{id}} = \frac{\delta G^E}{dp} = RT \sum_i n_i \frac{\delta \ln \gamma_{l,i}}{dp}$$

$$\Delta H^E = G^E - TS^E = - RT^2 \sum_i n_i \frac{\delta \ln \gamma_{l,i}}{dT} = H - H^{\text{id}}$$

Las funciones de exceso se encuentran a partir de magnitudes de mezcla: 

Por otro lado, tendremos que:

$\Delta G^E = \Delta G^M - \Delta G_{\text{id}}^M$	]	$\Delta S^E = \Delta S^M - \Delta S_{\text{id}}^M$
$\Delta H^E = \Delta H^M$		$\Delta H_{\text{id}}^M = 0$
$\Delta V^E = \Delta V^M$		$\Delta V_{\text{id}}^M = 0$

→ Si  $\Delta G^E < 0 \rightarrow G^{\text{real}} < G^{\text{ideal}}$  o  $\mu^{\text{real}} < \mu^{\text{ideal}}$

- **Disolución real más estable** que la disolución ideal
- Las **fuerzas intermoleculares** son **mayores** en la disolución que en el componente puro
- **Menor tendencia al escape** de las moléculas en la disolución que si no hubiese fuerzas intermoleculares

→ Si  $\Delta G^E > 0 \rightarrow G^{\text{real}} > G^{\text{ideal}}$  o  $\mu^{\text{real}} > \mu^{\text{ideal}}$

- **Disolución real menos estable** que la ideal
  - **Fuerzas intermoleculares menores** en la disolución que en el componente puro
  - **Mayor tendencia al escape** de las moléculas en la disolución que si no hubiese fuerzas intermoleculares
- **ECUACIÓN DE GIBBS-GUHEM**

Hasta ahora hablamos de solutos no volátiles. (los coeficientes de actividad de solutos electrólíticos (la glucosa por ej) se calcula de otra manera. Los coeficientes de actividad de solutos no volátiles se encuentran mediante la ecuación de Gibbs-Duhem que vamos a deducir.

Tomando la diferencia total de  $\mathbf{G} = \sum_i n_i \mu_i$  encontramos que G cambia en cualquier proceso

infinitesimal según la siguiente relación:

$$dG = d \sum_i n_i \mu_i = \sum_i d(n_i \mu_i) = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Usamos también otra ecuación que nos indique la variación de G en función de la derivada total:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{Y las igualamos: } -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Obtenemos:  $\sum_i n_i d\mu_i + S dT - V dP = 0 \quad \text{Ecuación de Gibbs-Duhem}$

Si T y P son constantes  $\sum_i n_i d\mu_i = 0 \equiv \sum_i n_i d\bar{G}_i = 0 \quad \text{Ecuación de Gibbs-Duhem a T y P ctes}$

### • COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE SOLUTOS NO VOLÁTILES

Tenemos un sistema de dos componentes, disolvente volátil (A) y soluto no volátil (B). La presión parcial de vapor de B sobre la disolución es inmensurablemente pequeña y no sirve para encontrar el coeficiente de actividad de B. A partir del coeficiente de actividad de A y utilizando la ec. de Gibbs-Duhem podemos calcular el coef. De actividad de B.

$$\text{Ec. Gibbs-Duhem} \quad \sum_i n_i d\mu_i = 0 \rightarrow n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

Dividimos entre  $n_A + n_B$

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} d\mu_A + \frac{n_B}{n_A + n_B} d\mu_B = 0 \rightarrow X_A d\mu_A + X_B d\mu_B = 0 \quad T, P \text{ ctes}$$

$$d\mu_A = RT d\ln \gamma_A + RT \frac{dX_A}{X_A}$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \gamma_i X_i \rightarrow \mu_A = \mu_A^0(T, P) + RT \ln \gamma_A + RT \ln X_A$$

$$d\mu_B = RT d\ln \gamma_B + RT \frac{dX_B}{X_B}$$

$$d\mu_A = d(\mu_A^0(T, P) + RT \ln \gamma_A + RT \ln X_A) = RT d\ln \gamma_A + RT \frac{dX_A}{X_A}$$

$$X_A d\mu_A + X_B d\mu_B = 0$$

$$X_A [RT d\ln \gamma_A + RT \frac{dX_A}{X_A}] + X_B [RT d\ln \gamma_B + RT \frac{dX_B}{X_B}] = 0$$

$$X_A d\ln \gamma_A + dX_A + X_B d\ln \gamma_B + dX_B = 0 \quad T, P \text{ ctes}$$

$$X_A + X_B = 1$$

$$dX_A + dX_B = 0$$

$$X_A d\ln \gamma_A + X_B d\ln \gamma_B = 0$$

$$d\ln \gamma_B = -\left(\frac{X_A}{X_B}\right) d\ln \gamma_A$$

Se integra entre los estados 1 y 2, y al elegir la Convención II, se obtiene:

$$\ln \gamma_{II,B,2} - \ln \gamma_{II,B,1} = - \int_1^2 \frac{X_A}{1-X_A} d\ln \gamma_{II,A} \quad T, P \text{ ctes}$$

Sea el estado 1 el disolvente puro A.

Entonces  $\gamma_{II,B,1} = 1$  y  $\ln \gamma_{II,B,1} = 0$

## DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Todos los casos definidos anteriormente eran con sólidos no electrolíticos. El problema de definir actividades es algo más complicado en las soluciones electrolíticas que en las no electrolíticas. Pero, ¿qué es un electrolito?

Un **electrolito** es una sustancia que produce iones en solución que son capaces de transportar corriente eléctrica.

Las soluciones de electrolitos fuertes muestran marcadas **desviaciones del comportamiento ideal**, incluso a concentraciones menores que aquellas a las cuales una disolución de un no electrolito se comportaría como diluida idealmente.

Esto se debe a las fuertes interacciones de largo alcance existentes entre los iones en la disolución. El uso de coeficientes de actividad es esencial, incluso para disoluciones muy diluidas.

Por tanto, la determinación de las actividades y de los coeficientes de actividad tiene mayor importancia para soluciones de electrólitos.

En disoluciones de electrolitos predominan interacciones electrostáticas (interacciones de Coulomb) entre los iones en disolución.

Para un disolvente dado, un electrolito se clasifica en fuerte o débil:

- **Débil**: su solución es conductora débil de electricidad.
- **Fuerte**: su solución es conductora fuerte de electricidad.

Para el agua como disolvente, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>COOH son ejemplos de electrolitos débiles, mientras que NaCl, HCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son electrolitos fuertes.

El ácido acético reacciona con el agua según: CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

El ácido clorhídrico reacciona con el agua según: HCl + H<sub>2</sub>O → H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>

En el caso del electrolito fuerte HCl, el equilibrio está **muy desplazado hacia la derecha**. Hay un 100% de disociación. Para el ácido acético, que es un electrolito débil, vemos que no se disocia completamente.

En el estado líquido puro, un **electrolito verdadero** es un buen conductor de la electricidad, consta de iones en estado puro y todos los iones están solventados. Por el contrario, un **electrólito potencial** es un conductor débil de la electricidad y no todos los iones están solvatados.

(Un **electrolito potencial** está formado por moléculas sin carga en estado puro, pero cuando se disuelve, partes de él reaccionan químicamente con el disolvente dando iones)

### • SOLVATACIÓN

Proceso que implica la atracción y la asociación de los iones de un soluto y las moléculas de un disolvente. Un electrolito en disolución se disuelve en iones que se separan entre sí y comienzan a ser rodeados por las moléculas que componen el disolvente. La solvatación del ion está vinculada a su tamaño, mas grande el ion mas moléculas de disolvente lo rodearan.

Los iones del soluto, al asociarse con las moléculas del disolvente , liberan energía que se denomina energía libre de solvatación (proceso exotérmico).

El termino solvatado indica que cada ion en disolución está rodeado por unas cuantas moléculas de disolvente ligadas al ion mediante fuerzas electrostáticas y que viajan a través de la disolución con el ion. Cuando el disolvente es agua se denomina **hidratación**.

### • DISOCIACIÓN DE UN ELECTROLITO



A<sup>z+</sup>: ion positivo = **CATIÓN**

z+: carga del **CATIÓN**

v+ : numero de cationes

B<sup>z-</sup>: ion negativo = **ANIÓN**

z- : carga del **ANIÓN**

v- : numero de aniones

} Coeficientes estequiométricos



WRIGLEY'S  
¿DÍA DE CLASES?

# infinitas?

- POTENCIAL QUÍMICO

Energía de Gibbs de una disolución:

$$G = n_{\text{disolv}} \mu_{\text{disolv}} + n_{\text{sóluto}} \mu_{\text{sóluto}} \quad \text{Eq. 1.}$$

Para un electrolito fuerte (se disocia completamente):  $A_{v+} B_{v-}$

$$G = n_{\text{disolv}} \mu_{\text{disolv}} + n_+ \mu_+ + n_- \mu_-$$

$$\begin{array}{l} n_+ = n v+ \\ n_- = n v- \end{array}$$

$$G = n_{\text{disolv}} \mu_{\text{disolv}} + n_{\text{sóluto}} (v_+ \mu_+ + v_- \mu_-) \quad \text{Eq. 2.}$$

Eq. 1. y 2 son equivalentes

$$\mu_{\text{sóluto}} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$$

*Potencial químico del electrolito en disolución*

$\mu_{\pm}$  se puede **determinar experimentalmente** mientras que  $\mu_+$  y  $\mu_-$  no

Pese a que esta ecuación es formalmente correcta para un **electrólito fuerte**, no se pueden tener disoluciones de cationes o aniones exclusivamente, porque toda la disolución resulta eléctricamente neutra.

Es útil definir el **potencial iónico medio para el sóluto**

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_{\text{sóluto}}}{v} = \frac{v_+ \mu_+ + v_- \mu_-}{v}$$

$$v = v_+ + v_-$$

- ACTIVIDAD

La actividad se puede ver como la “concentración efectiva” de una especie. El coeficiente de actividad cuantifica la desviación respecto al comportamiento ideal.

La actividad es adimensional. Nos interesa porque tenemos en cuenta las interacciones intermoleculares.

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-$$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln a_{\pm}$$

**a** = actividad del electrolito

**a<sub>+</sub>** = actividad iónica positiva

**a<sub>-</sub>** = actividad iónica negativa

**a<sub>±</sub>** = actividad iónica media

$$a_{\pm}^v = a_+^{v+} a_-^{v-}$$



masca y fluye



WUOLAH