

CAPÍTULO 2: ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

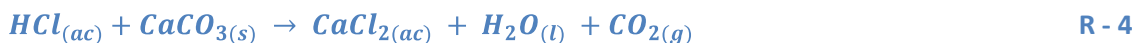
Este capítulo está dedicado a describir los conceptos de fuerza iónica, coeficiente de actividad y actividad, así como su cálculo e influencia en la magnitud de la constante de equilibrio químico.

Objetivos del Capítulo

1. Se hace un repaso de los tipos de reacciones químicas, su representación en ecuaciones y la estequiometría implicada en los cálculos químicos de las disoluciones.
2. Se trata sobre la naturaleza del equilibrio químico.
3. Se define la constante de equilibrio con base en la ley de acción de masas.
4. Se analizan los factores que pueden afectar un equilibrio químico: concentración, volumen o presión, temperatura y catalizador.
5. Se conocerán y aplicarán los conceptos de fuerza iónica, actividad, coeficiente de actividad y las leyes de Debye-Hückel y Aproximación de Davies.
6. Se establecerá la diferencia entre actividad y concentración.
7. Se evaluará la influencia de la fuerza iónica y actividad sobre la constante de equilibrio.

2. Reacciones Químicas

Una reacción química⁶, es todo proceso termodinámico en el cual una o más sustancias llamadas *reactivos*, por efecto de un factor energético, se transforman, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, en otras sustancias llamadas *productos*. Esas sustancias pueden ser elementos o compuestos.



Reactivos → Productos

A la representación simbólica de las reacciones químicas se las llama *ecuaciones químicas*.

⁶ Son sinónimos de reacción química, cambio químico y fenómeno químico.

2.1. Reacciones Irreversibles

Una reacción irreversible es una reacción química que se verifica en un solo sentido, es decir, se prolonga hasta agotar por completo una o varias de las sustancias reaccionantes y por tanto la reacción inversa no ocurre de manera espontánea. Así para la reacción irreversible general:



En el **Gráfico 1**, se representa la variación de la concentración de los reactivos y productos en función del tiempo, en el caso de una reacción irreversible.

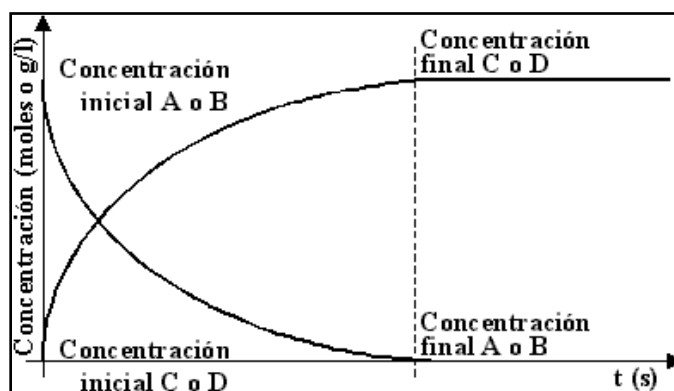
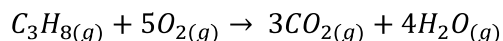


Gráfico 1. Reacción irreversible.

Como ejemplo de reacción irreversible consideremos la combustión del gas licuado de petróleo (GLP), conformado esencialmente por propano, por lo cual tendremos:



2.2. Reacciones Reversibles

Las reacciones reversibles son aquellas en las que los reactivos no se transforman totalmente en productos, ya que éstos vuelven a formar los reactivos, luego de cierto tiempo, la velocidad de reacción directa (\rightarrow) e inversa (\leftarrow) se igualan, estableciéndose entonces el **equilibrio químico**.



Así en este estado de equilibrio de una reacción reversible, en el estado final del sistema las *velocidades* de reacción directa (V_d) e inversa (V_i) son iguales ($V_d=V_i$) y las *concentraciones* de las sustancias que intervienen permanecen constantes. Este estado es dinámico, ya que hay una transformación química permanente de las sustancias en los dos sentidos de la reacción, a pesar de que las concentraciones de reactivos y productos se mantengan constantes.

El **Gráfico 2**, representa la variación de la concentración de los reactivos y productos en función del tiempo así como la constancia de las velocidades de las reacciones directa e inversa, en el caso de una reacción reversible.

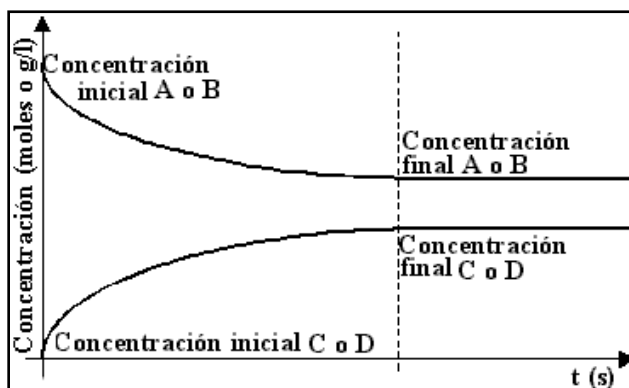
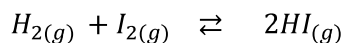


Gráfico 2. Reacción reversible.

Un ejemplo de reacción reversible sería la formación de yoduro de hidrógeno a partir de yodo e hidrógeno moleculares, según:



2.3. Ley de Acción de Masas, Ley de Guldberg y Waage

Considerando la reacción reversible R -6, a una determinada temperatura se cumple que:

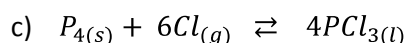
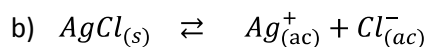
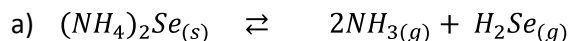
$$K_e = \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b} \quad \text{E - 16}$$

Donde K_e es la **constante de equilibrio** y los valores entre barras $|C|^c$, $|D|^d$, $|A|^a$, $|B|^b$, representan a las **concentraciones molares** de las especies respectivas. La ecuación **E-16** es la expresión matemática de la **ley de acción de masas**, propuesta por los químicos noruegos Cato **Guldberg** y Peter **Waage** en 1864. Esta ley establece que **“para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, la relación de las concentraciones de reactivos a productos es un valor constante K”** (la constante de equilibrio). Así, aunque las concentraciones puedan variar, el valor de K para una reacción dada permanece constante, siempre y cuando la reacción esté en equilibrio y la temperatura no cambie.

Por consiguiente, la constante de equilibrio se define mediante un cociente, cuyo numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de equilibrio de los productos, cada una de las cuales está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene aplicando este mismo procedimiento para las concentraciones de equilibrio de los reactivos.

Para definir la relación matemática de la constante de equilibrio, **se omite cualquier sustancia que se encuentre en forma de sólido puro o líquido puro en la reacción química**, debido a que sus concentraciones⁷ son muy elevadas y permanecen constantes en la reacción, formando parte de la constante de equilibrio K.

Ej-1) Escribir las expresiones de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones:



2.3.1. Significado de K

La magnitud de la constante de equilibrio indica si una reacción en equilibrio es favorable a los productos o a los reactivos.

Si K es mucho mayor que 1 (es decir, $K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos. Por el contrario, si la constante de equilibrio es mucho menor que 1 (es decir, $K \ll 1$), el equilibrio se desplazará a la izquierda y favorecerá a los reactivos. En este contexto, cualquier número superior a 10 se considera que es mucho mayor que 1, y un número menor que 0.1 significa que es mucho menor que 1.

Aunque el uso de los términos "reactivos" y "productos" pudiera resultar confuso porque una sustancia que es un reactivo en la reacción directa, también es un producto de la reacción inversa, esta terminología es consecuente con la convención de que las sustancias escritas al lado izquierdo de las flechas de equilibrio se consideran como "reactivos" y las que están al lado derecho como "productos".

2.3.2. Principio de Le Châtelier

Existe un principio general que ayuda a predecir en qué dirección se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura. Esto es descrito por el **principio de Le Châtelier** que dice: **"Una alteración externa de los factores que**

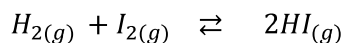
⁷ En realidad las actividades de las sustancias sólidas y líquidas puras son igual a 1, por lo que no se consideran en la relación matemática de la constante de equilibrio.

intervienen en un equilibrio, induce un reajuste del sistema para reducir el efecto de dicha alteración y establecer un nuevo estado de equilibrio".

Entre los factores que modifican la velocidad de reacción se tienen:

2.3.2.1. Concentración

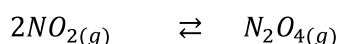
Considerando la reacción **R-6**, si aumenta la concentración de una sustancia A, el sistema se desplaza en el sentido en que se consume dicha sustancia, para así producir C y D, alcanzando el equilibrio. Si disminuye la concentración de una sustancia A, el sistema se desplaza en el sentido en que se produce dicha sustancia, ya que consumirá C y D para producir A y B, alcanzado el equilibrio. Por ejemplo, si se adiciona H_2 al sistema en equilibrio:



Este tiende a ajustarse de modo de anular el efecto del hidrógeno adicionado. Esto sucede cuando el H_2 se combina con el I_2 para formar moléculas de HI, trasladando el equilibrio hacia la derecha, esto significa que la $|HI|$ aumenta y la $|I_2|$ disminuye.

2.3.2.2. Volumen y Presión

Si aumenta la presión, el sistema se desplaza en el sentido en que hay disminución del número de moles de gas y, por tanto, de moléculas. Si disminuye la presión, el sistema se desplaza en el sentido en que hay aumento del número de moles de gas, y por tanto, de moléculas. Si el número de moléculas fuera el mismo en reactivos y productos, el cambio de volumen no afectaría al equilibrio. Por ejemplo, un aumento en la presión de un sistema en que ocurre el siguiente equilibrio.

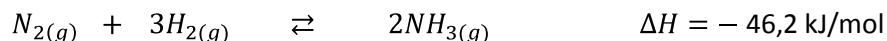


La reacción se trasladará para el lado con menor número de moles de gas, a fin de atenuar la elevación de la presión, en este caso a la mayor formación de $N_2O_{4(g)}$. Por otra parte, si la presión disminuye, la reacción se trasladará para el lado con mayor número de moles de gas para ayudar a no reducir la presión, es decir a la formación de $NO_{2(g)}$.

2.3.2.3. Temperatura

Si se proporciona calor al sistema, éste tiende a restablecer el estado de equilibrio absorbiendo el calor suministrado; para ello realizará preferentemente la reacción endotérmica y el sistema se desplazará hacia la izquierda. Si se absorbe calor del sistema disminuyendo la temperatura de

éste, el sistema contrarrestará esta acción desprendiendo calor; para ello realizará la reacción exotérmica y el sistema se desplazará hacia la derecha. En estas reacciones la variación de entropía es nula, ya que para que pueda producirse la reacción en ambos sentidos no puede haber una pérdida de trabajo en forma de calor puesto que no se podría realizar la reacción inversa de forma espontánea. Por ejemplo, la formación de amoníaco por el proceso de Haber:

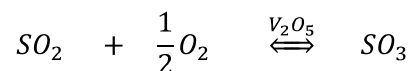


Esta reacción es **exotérmica** (desprende calor), en el sentido de izquierda a derecha; pero si a esta se le aumenta la temperatura, se desplazara en el sentido que absorba ese calor, es decir de derecha a izquierda. Seguidamente que la acción se ha disminuido o neutralizado, se restablece el equilibrio.

2.3.2.4. Catalizador

La presencia de un catalizador no modifica la constante de equilibrio, y tampoco desplaza la posición de un sistema en equilibrio.

Si un catalizador se añade a una mezcla de reacción que no está en equilibrio, sólo provocará que la mezcla alcance más rápido el equilibrio. La misma mezcla en equilibrio se obtendría sin el catalizador, pero en más tiempo. Un ejemplo es la oxidación de SO_2 a partir de SO_2 , catalizado por V_2O_5 :



2.4. Disolución Ideal

Una disolución ideal, se caracteriza entre otras características fisicoquímicas por:

- ↪ Concentración de soluto muy diluido⁸: 1-10 mM, la concentración del soluto tiende a cero.
- ↪ Las interacciones a nivel atómico/molecular entre soluto-disolvente y soluto-soluto son insignificantes, siendo las interacciones disolvente-disolvente las únicas interacciones significativas.

⁸Una solución real es aquella cuyas concentraciones de soluto se encuentran entre 0.1 – 10 M, por lo cual las interacciones soluto-disolvente y soluto-soluto incrementan y modifican las interacciones disolvente-disolvente.

Así, el incremento de concentración del soluto (iones) en la solución, genera el paulatino incremento de las interacciones electrostáticas entre soluto y solvente, razón por la cual la idealidad de la solución se pierde.

2.5. Fuerza Iónica (μ)

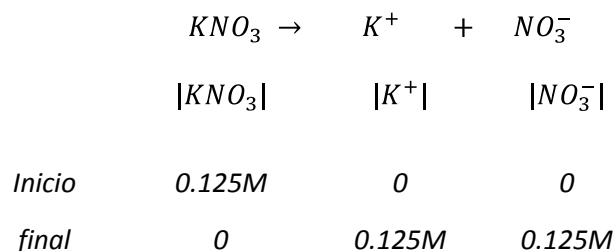
En una solución de electrolitos, no es sólo la concentración de los iones, la que determina la desviación de la idealidad de la solución, sino también la influencia de la magnitud de sus cargas sobre todos los demás iones del electrolito en solución. Estas influencias se manifiestan en una serie de interacciones electrostáticas, como las fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas y de repulsión entre iones con un mismo sentido de cargas, así como la agitación térmica que producen los iones en sus movimientos de atracción o repulsión, etc. interacciones que son conocidas con el nombre de *fuerza iónica*. La fuerza iónica de una solución es, por lo tanto, una medida de la población total de iones que existen en ella, de las fuerzas interiónicas de atracción y repulsión que se producen y por consiguiente, una medida general de la falta de idealidad del entorno de la solución. La fuerza iónica de una solución puede calcularse por medio de la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i Z_i^2 \quad \text{E - 17}$$

En donde μ es la fuerza iónica de la solución; C_i , la concentración molar de la especie iónica i y Z_i la carga eléctrica del ion i . La fuerza iónica se determina entonces por la sumatoria de los productos de la molaridad de los iones existentes en solución, por la magnitud de sus cargas eléctricas elevada al cuadrado. Esto significa que iones con carga doble como Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Pb^{2+} , tienen cuatro veces el efecto no ideal de un ion con una sola carga, Na^+ , Cl^- .

Ej-2) Calcular la fuerza iónica de a) una solución de KNO_3 0.125 M y de b) una solución de Na_3PO_4 0.125 M.

a) En la disolución de la sal, ésta se disocia en sus iones constituyentes:



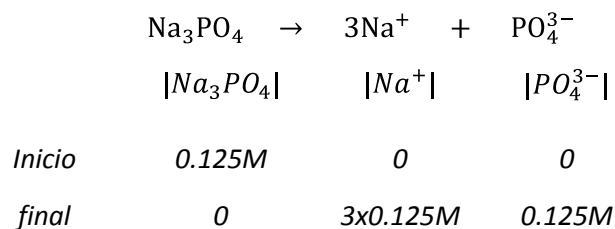
El cálculo será:

$$\mu = \frac{1}{2} [(C_{K^+} \times Z_{K^+}^2 + C_{NO_3^-} \times Z_{NO_3^-}^2)]$$

$$\mu = \frac{1}{2} [(0.125 \times 1^2 + 0.125 \times (-1)^2)]$$

$$\mu = 0.125$$

b) En la disolución de la sal, ésta se disocia en sus iones constituyentes:



El cálculo será:

$$\mu = \frac{1}{2} [(C_{Na^+} \times Z_{Na^+}^2 + C_{PO_4^{3-}} \times Z_{PO_4^{3-}}^2)]$$

$$\mu = \frac{1}{2} [(3 \times 0.125 \times 1^2 + 0.125 \times (-3)^2)]$$

$$\mu = 0.75$$

Así se establece que de una solución de un electrolito fuerte que contiene solamente iones con una sola carga, tendrá una fuerza iónica idéntica al valor de la concentración molar de la sal como en el Ej-2a. Sin embargo, cuando la solución contiene iones con más de una carga, la fuerza iónica de la solución será mayor que el valor de su concentración molar, por lo cual es posible establecer las relaciones de la **Tabla 8**.

Tabla 8. Relación entre fuerza iónica y la concentración de los diferentes electrolitos.

Tipo de Electrolito	Ejemplos	Concentración M	Fuerza Iónica (μ)
1:1	KCl, HClO ₄ , NaOH, NaCl	M	M
1:2 ó 2:1	Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , Ba(NO ₃) ₂	M	3M
2:2	CaSO ₄ , MgCO ₃	M	4M
1:3 ó 3:1	Na ₃ PO ₄ , Al(NO ₃) ₃	M	6M
3:3	AlPO ₄	M	9M
2:3 ó 3:2	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ ,	M	15M

Por lo general, la fuerza iónica de una solución es adimensional, pero si hay que expresar alguna unidad es la de la molaridad.

Las fuerzas iónicas son aditivas, cuando una solución contiene dos o más solutos electrolitos fuertes, así, la fuerza iónica total de la solución es la suma de las fuerzas iónicas de los solutos presentes.

Ej-3) La fuerza iónica de una solución mezcla de KOH 0.04M y Na₂SO₄ 0.02M será igual a la suma de la fuerzas iónicas que aportan el KOH y el Na₂SO₄. Considerando la clasificación de la **Tabla 8**, como el KOH es un electrolito tipo 1-1, su fuerza iónica es igual al valor de su concentración 0.04 y como el Na₂SO₄ es un electrolito tipo 1-2, su fuerza iónica es igual a tres veces el valor de su concentración, por lo tanto:

$$\mu = \mu_{KOH} + \mu_{Na_2SO_4}$$

$$\mu = C_{KOH} + 3C_{Na_2SO_4}$$

$$\mu = 0.04 + 3(0.02) = 0.1$$

2.6. Actividad y Coeficiente de Actividad

Cuando se disuelve un electrolito en agua, en una concentración muy diluida, se observa que su comportamiento se corresponde con el esperado, a partir del valor de su concentración; es decir, tiene un comportamiento práctico ideal. Al ir aumentando progresivamente su concentración, se observa que el electrolito comienza a apartarse de este comportamiento ideal, mostrando propiedades que no corresponden a su concentración, es decir, se comporta como si tuviese una concentración distinta. Así, el electrolito tiene una concentración real, pero se comporta como si tuviera una concentración efectiva diferente, es decir, presenta una **actividad** que no corresponde a su concentración.

Cuando el electrolito está muy diluido cada ion se comporta como si fuera totalmente independiente de su entorno (otros iones y el disolvente). Sea una solución muy diluida de oxalato de calcio, en principio los iones oxalato $C_2O_4^{2-}$ e iones calcio Ca^{2+} se encuentran solvatados por el agua, dando una distribución al azar de la solución, siendo libres de movimiento y obteniendo con esto una **actividad grande (Figura 3)**.

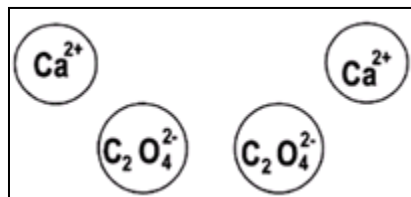


Figura 3. Distribución de iones calcio y oxalato.

Al aumentar la concentración comienzan a ser importantes las interacciones electrostáticas ión-ión e ión-disolvente, lo que hace que el soluto presente una actividad diferente – mayor o menor – que su concentración. Las interacciones electrostáticas ión-ión hacen que estos se comporten presentando una actividad inferior a la que correspondería a su concentración, mostrando una menor proporción de soluto a disolvente, así como una concentración menor; por el contrario, la interacción ión-disolvente hace que la cantidad de disolvente efectivo disponible sea inferior a la real, por lo que los iones se manifiestan como aparentemente más concentrados, puesto que su actividad es superior a su concentración.

Así, si a la anterior solución de oxalato de calcio, se le adiciona un electrolito fuerte como NaNO_3 , se provoca un incremento de la población de iones, por lo que los iones oxalato se hallan rodeados de iones sodio y los iones calcio por los nitratos (Figura 4), en estas condiciones, se reduce el movimiento de los iones lo cual provoca una *menor actividad*.

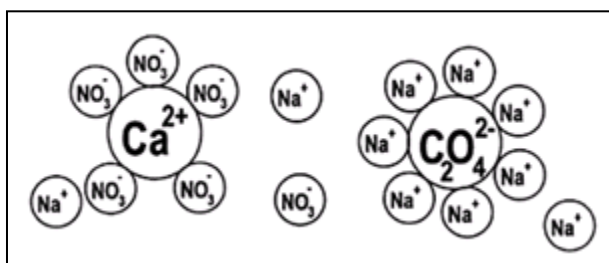


Figura 4. Reducción de la actividad por adición de NaNO_3 .

Debido a estas atmósferas e interacciones iónicas, la concentración efectiva del soluto difiere de su concentración real.

Por ello es necesario introducir un factor de corrección, denominado **coeficiente de actividad**, que por lo general se representa por la letra f , o por γ . El coeficiente de actividad es la relación entre la actividad “ a ” y la concentración “ c ” de las especies químicas participantes de la reacción, según:

$$\gamma = \frac{a}{c} \quad \text{E - 18}$$

como la actividad a de una especie iónica es casi siempre menor que la concentración real c , el coeficiente de actividad es menor que la unidad ($\gamma < 1$); y en soluciones infinitamente diluidas y con tendencia al comportamiento ideal, el coeficiente de actividad tiende a la unidad y varía con la concentración iónica total de la solución. Bajo ciertas características se cumple que la actividad de una especie iónica se expresa como:

$$a_i = \gamma_i \times c_i \quad \text{E - 19}$$

Considerando la reacción reversible general



La constante de equilibrio K_e está definida en términos de las concentraciones como:

$$K_e = \frac{|C|^p |D|^q}{|A|^m |B|^n} \quad \text{E - 20}$$

Mientras que la constante de equilibrio termodinámica K_t está definida en términos de las actividades como:

$$K_t = \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n}$$

donde a_A , a_B , a_C y a_D son las actividades de las especies A, B, C y D respectivamente y m , n , p y q los respectivos coeficientes estequiométricos. Sustituyendo en esta ecuación los valores de las actividades por sus respectivos valores de concentración y considerando la ecuación **E-19** se tiene que:

$$K_t = \frac{\gamma_C^p |C|^p \gamma_D^q |D|^q}{\gamma_A^m |A|^m \gamma_B^n |B|^n}$$

y considerando el valor de K_e de la ecuación **E-20**, se tiene:

$$K_t = K_e \frac{\gamma_C^p \gamma_D^q}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \quad \text{E - 21}$$

y

$$K_t = K_e \times \gamma \quad \text{E - 22}$$

donde γ es un factor que relaciona los coeficientes de actividad de productos y reactantes y describe la desviación del comportamiento ideal.

En conclusión, la constante de equilibrio termodinámica, K_t , está expresada en función de las actividades de las especies que constituyen el sistema químico, es una *constante de equilibrio verdadera*, cuyos valores para los diferentes sistemas químicos (constantes de disociación de

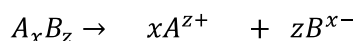
ácidos y bases, de solubilidad, de estabilidad, etc.) son los que aparecen expresados en las tablas. Estos valores de constantes termodinámicas se determinan a un valor de fuerza iónica igual a cero. Cuando la constante de equilibrio se expresa en términos de la concentración molar de los constituyentes del sistema en reacción, entonces la constante se conoce como *constante aparente*, K_e , y su valor es determinado a una fuerza iónica diferente de cero.

2.6.1. Cálculo de los Coeficientes de Actividad

La ecuación **E-19** indica que la actividad de una especie (a_i) es igual a su coeficiente de actividad (γ_i) multiplicado por su concentración molar (c_i); si se conoce la concentración molar, se puede conocer la actividad, para ello es necesario calcular el valor de los **coeficientes de actividad**.

En la práctica *es imposible determinar coeficientes de actividad individuales*, ya que *no se pueden preparar soluciones con un solo tipo de iones*, por lo que se miden **coeficientes de actividad medios** γ_{\pm} .

Cuando se determina el coeficiente de actividad de una solución diluida del electrolito A_xB_z con $x \neq z$, no se puede suponer que los coeficientes de actividad del catión y anión sean iguales. Es posible medir el coeficiente medio de actividad γ_{\pm} , y no se espera que los coeficientes de actividad calculados para cada ion sean iguales a él. Así el coeficiente de actividad medio se define como:



Entonces el coeficiente de actividad medio para la sal soluble A_xB_z será:

$$\gamma_{\pm}^{(x+z)} = \gamma_A^x \cdot \gamma_B^z \quad \text{E - 23}$$

Ej-4) Establecer las relaciones para determinar los coeficientes de actividad medio de las siguientes sales: a) NaCl, b) BaCl₂ y c) Fe₂(SO₄)₃.



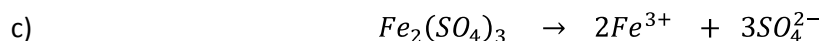
Considerando la ecuación general **E-23**, se tiene que el coeficiente de actividad es:

$$\gamma_{NaCl}^{(1+1)} = \gamma_{Na^+}^1 \cdot \gamma_{Cl^-}^1 \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{NaCl} = \sqrt{\gamma_{Na^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}$$



Considerando la ecuación general **E-23**, se tiene que el coeficiente de actividad es:

$$\gamma_{BaCl_2}^{(1+2)} = \gamma_{Ba^{2+}}^1 \cdot \gamma_{Cl^-}^2 \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{BaCl_2} = \sqrt[3]{\gamma_{Ba^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2}$$



Considerando la ecuación general E-23, se tiene que el coeficiente de actividad es:

$$\gamma_{Fe_2(SO_4)_3}^{(2+3)} = \gamma_{Fe^{3+}}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^3 \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{BaCl_2} = \sqrt[5]{\gamma_{Fe^{3+}}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^3}$$

Los coeficientes de actividad pueden calcularse a partir de las ecuaciones deducidas por Debye y Hückel, y conocidas como la ley límite y la ley ampliada de Debye-Hückel.

Entonces, para poder determinar γ , se debe conocer μ , así como las cargas de los iones considerados Z . Así, se tienen tres ecuaciones que se pueden clasificar en función de la magnitud de la fuerza iónica.

2.6.2. Ley Límite de Debye Hückel (para $\mu < 0.02$)

Es una ley límite que idealiza el comportamiento de los iones suponiendo, entre otras cosas, que los iones se comportan como masas puntuales, no deformables y sin tamaño, y que las interacciones ión-ión e ión-disolvente son únicamente electrostáticas de largo alcance, despreciando otras fuerzas como las de Van der Waals, ión-dipolo, etc. La ley límite de Debye-Hückel suele escribirse, para una sola especie iónica, de la siguiente forma:

$$\log \gamma_i = -0.512 z_i^2 \sqrt{\mu} \quad \text{E - 24}$$

De esta manera es posible calcular el factor de actividad para un ión determinado en una disolución, sin embargo, no puede ser comprobado experimentalmente por la imposibilidad ya indicada (2.6.1). Por otro lado, si es posible evaluar experimentalmente el coeficiente de actividad medio γ_{\pm} , que para una sal binaria, con un catión M de carga Z_m y un anión N de carga Z_n , será:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.512 \times Z_m \times Z_n \sqrt{\mu}$$

Tomando las cargas Z_m y Z_n en su valor absoluto.

Al comparar los valores de factores de actividad calculados por la ley límite de Debye-Hückel con los obtenidos experimentalmente, se encuentra que el ajuste es bueno para fuerzas iónicas bajas, pero hay desviaciones considerables al aumentar la fuerza iónica y mayores al aumentar la carga de los iones.

Ej-5) ¿Cuál será el coeficiente de actividad medio para NaCl en una solución que contiene NaCl 0.0001 M y K_2SO_4 0.0002 M y la actividad de los iones Na^+ y Cl^- en solución?

Primero se debe calcular la fuerza iónica de la solución:

Aplicando las relaciones de la **Tabla 8**:

$$\mu_{\text{solución}} = \mu_{\text{NaCl}} + \mu_{\text{K}_2\text{SO}_4}$$

$$\mu_{\text{solución}} = C_{\text{NaCl}} + 3C_{\text{K}_2\text{SO}_4}$$

$$\mu_{\text{solución}} = 0.0001 + 3(0.0002) = 0.0007$$

Con esta fuerza iónica es posible calcular el coeficiente de actividad individual:

Aplicando la ecuación **E-24** y como las especies Na^+ y Cl^- poseen carga unitaria, se espera que sus coeficientes de actividad sean iguales:

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \log \gamma_{\text{Na}^+} = -0.512 \cdot 1^2 \sqrt{0.0007}$$

Por tanto,

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Na}^+} = 0.97$$

Ahora calculamos el coeficiente de actividad medio aplicando la ecuación E-29:

$$\gamma_{\pm}^{(1+1)} = \gamma_{\text{Na}^+}^1 \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^1 = 0.970 \cdot 0.970$$

$$\gamma_{\pm}^2 = (0.970)^2$$

$$\gamma_{\pm \text{NaCl}} = 0.970$$

Ahora es posible calcular la actividad del NaCl:

$$a_{\text{NaCl}} = \gamma_{\pm \text{NaCl}} \times C_{\text{NaCl}} \quad \Rightarrow \quad a_{\text{NaCl}} = 0.970 \times 0.0001 \quad \Rightarrow \quad a_{\text{NaCl}} = 9.7 \times 10^{-5}$$

2.6.3. Ley Ampliada de Debye-Hückel (para $0.02 < \mu < 0.2$)

Intentando una mayor aproximación a los hechos experimentales, los mismos autores propusieron una *ley ampliada* en la que, fundamentalmente, ya no se consideran los iones como masas puntuales, sino que se tiene en cuenta su tamaño efectivo, considerando la esfera de agua de hidratación y la modificación que sufre la constante dieléctrica del agua en las proximidades de los iones. Esta ley ampliada tiene la expresión:

$$\log \gamma_i = -0.512 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \sqrt{\mu}} \quad \text{E - 25}$$

Los nuevos parámetros y su significación son: **B** es función de la constante dieléctrica y de la temperatura; para agua a 25°C vale 0.328; el parámetro **a** es un número ajustable, expresado en unidades Angstrom, que corresponde al diámetro efectivo del ión solvatado (hidratado en el caso

de que el disolvente sea agua), es decir el tamaño del ión más su capa de moléculas de agua unidas estrechamente a él. Así los iones con mayor electronegatividad se unen a las moléculas de disolvente con más fuerza, por lo cual tienen radios hidratados mayores que los iones con menor electronegatividad.

En el caso de los iones fluoruro y yoduro por ejemplo (Véase **Figura 5**), como el ión F^- tiene mayor electronegatividad, concentrará a su alrededor una mayor cantidad de moléculas de agua, por lo cual tendrá un radio hidratado mayor que el ión I^- que tiene una menor electronegatividad. Cada anión atrae moléculas de agua principalmente por interacción electrostática entre el ión negativo y el polo positivo del dipolo agua (Véase **Figura 6**).

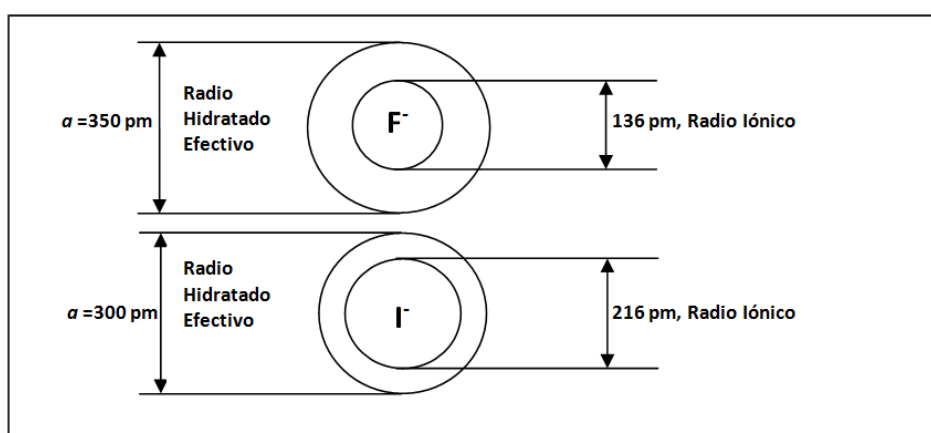


Figura 5. Radios iónico e hidratado de fluoruro y yoduro.

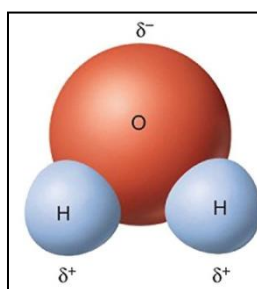


Figura 6. Dipolos del agua, positivos en los hidrógenos y negativo en el oxígeno.

En la **Tabla 9** se presenta la variación de los coeficientes de actividad en función del radio y la fuerza iónica.

Esta ampliación de la ley de Debye-Hückel permite un mayor ajuste entre valores calculados y experimentales, pero tampoco se cumple a valores altos de fuerza iónica.

Considerando que el radio promedio de un ión solvatado es $a = 0.33 \times 10^{-8}$, se puede simplificar la ecuación **E-25** como:

$$\log \gamma_i = -0.512 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad \text{E-26}$$

Relación conocida como *ley simplificada de Debye-Hückel*. Esta relación es válida para soluciones, en la que la fuerza iónica se encuentra entre 0.02 a 0.2.

Ej-6) Calcular la actividad para: a) los iones Na^+ y Cl^- de una disolución de NaCl 0.05M y b) Ca^{2+} y Cl^- de una disolución de CaCl_2 0.05 M.

a) Calculamos primero la fuerza iónica de la solución:

$$\mu_{\text{solución}} = \mu_{\text{NaCl}} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_{\text{solución}} = C_{\text{NaCl}} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_{\text{solución}} = 0.05$$

Ahora es posible calcular el coeficiente de actividad γ para cada ión, aplicando la ecuación **E-26**:

$$\begin{aligned} \log \gamma_i = -0.512 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad \Leftrightarrow \quad \log \gamma_{\text{Na}^+} = \log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.512 \times 1^2 \times \frac{\sqrt{0.05}}{1+\sqrt{0.05}} \\ \Leftrightarrow \quad \gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.810 \end{aligned}$$

Determinado γ se puede conocer la concentración real, es decir la actividad de cada ion en solución, para esto recurrimos a la ecuación **E-19**:

$$\begin{aligned} a_i = \gamma_i \times c_i \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \times c_{\text{Na}^+} \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Na}^+} = 0.810 \times 0.05 \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Na}^+} = 0.04 \\ \Leftrightarrow \quad a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \times c_{\text{Cl}^-} \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Cl}^-} = 0.810 \times 0.05 \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Cl}^-} = 0.04 \end{aligned}$$

Verificándose que la concentración real de los iones (actividad) es menor a su concentración ideal.

b) Calculamos la fuerza iónica de la solución:

$$\mu_{\text{solución}} = \mu_{\text{CaCl}_2} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_{\text{solución}} = 3 \times C_{\text{CaCl}_2} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_{\text{solución}} = 0.15$$

Ahora calculamos el coeficiente de actividad γ para cada ión:

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = -0.512 \times 2^2 \times \frac{\sqrt{0.15}}{1+\sqrt{0.15}} \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0.279 \\ \log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.512 \times 1^2 \times \frac{\sqrt{0.15}}{1+\sqrt{0.15}} \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.72 \end{aligned}$$

Finalmente determinamos la actividad de cada ion en solución:

$$\begin{aligned} a_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times c_{\text{Ca}^{2+}} \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.279 \times 0.05 \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.014 \\ a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \times c_{\text{Cl}^-} \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Cl}^-} = 0.72 \times 0.1 \quad \Leftrightarrow \quad a_{\text{Cl}^-} = 0.07 \end{aligned}$$

Se verifica nuevamente que la concentración real es mucho menor que la ideal.

Comparando los resultados de los incisos a) y b), se establece que conforme se incrementa la carga de los iones en la disolución, las diferencias entre actividad y concentración se hace mayores.

2.7. Influencia de la Fuerza iónica con la Actividad

En el intervalo de fuerzas iónicas desde 1 a 0.1 M, la influencia de cada una de estas variables en el coeficiente de actividad es:

1. A medida que aumenta la fuerza iónica, disminuye el coeficiente de actividad. Así el coeficiente de actividad (γ) se aproxima a la unidad a medida que la fuerza iónica (μ) se aproxima a 0.

Tabla 9. Coeficientes de actividad en función del tipo de ion y la fuerza iónica.

Ión	Diámetro ión (nm)	Fuerza iónica μ				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , Rb ⁺	0.25	0.965	0.925	0.897	0.80	0.75
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	0.30	0.965	0.925	0.899	0.81	0.75
OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0.35	0.965	0.926	0.900	0.81	0.76
Hg ₂ ²⁺ , Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , OAc ⁻	0.40	0.965	0.927	0.902	0.82	0.77
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	0.45	0.868	0.741	0.665	0.45	0.36
Hg ₂ ²⁺ , Cd ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , S ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , MnO ₄ ⁻	0.50	0.869	0.743	0.668	0.46	0.38
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.50	0.569	0.305	0.200	0.047	0.020
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ca ²⁺	0.60	0.870	0.748	0.676	0.48	0.40
Li ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻	0.60	0.966	0.930	0.907	0.83	0.80
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0.8	0.872	0.756	0.690	0.52	0.44
H ₃ O ⁺	0.90	0.967	0.934	0.913	0.85	0.83
Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	0.90	0.737	0.540	0.443	0.24	0.18
Sn ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺	1.1	0.587	0.348	0.252	0.10	0.063

Fuente: Kielland, *J.J.Am.Chem.Soc.* **1937**, 59, 1675-1678.

2. A medida que aumenta la carga del ión, la variación del coeficiente de actividad respecto de la unidad aumenta. Las correcciones de actividad son más importantes para un ión de carga ± 3 que para otro de carga ± 1 (Véase **Figura 7**).
3. Cuánto más pequeño es el radio del ión hidratado (**Tabla 9**), más importantes son los efectos sobre la actividad.

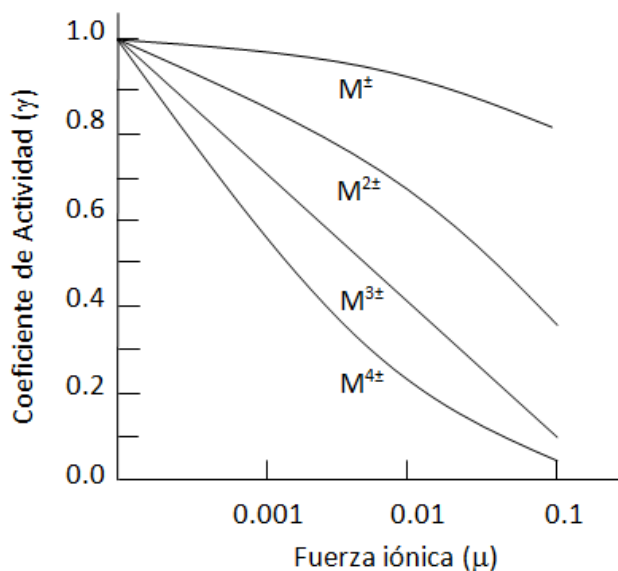


Figura 7. Dependencia del coeficiente de actividad con la fuerza iónica.

Ej-7) Halla el coeficiente de actividad del Ba^{2+} en una solución de BaSO_4 de concentración 2.5 mM.

La fuerza iónica es:

$$\mu = 4C_{\text{BaSO}_4} = 4 \times 0.0025 \text{ M} = 0.01 \text{ M}$$

En la Tabla 9 el Ba^{2+} , se encuentra entre los iones que tiene un diámetro iónico hidratado de 0.50 nm y para una $\mu = 0.01$, se tiene un coeficiente de actividad de 0.668.

Ej-8) Calcular el coeficiente de actividad de cada uno de los iones de una disolución que contiene MgSO_4 10^{-2} M y NaCl 10^{-2} M.

$$\mu = \mu_{\text{NaCl}} + \mu_{\text{MgSO}_4}$$

$$\mu = C_{\text{NaCl}} + 4C_{\text{MgSO}_4}$$

$$\mu = 10^{-2} + 4 \times 10^{-2} = 0.05$$

Como la fuerza iónica se encuentra en el rango $0.02 < \mu < 0.2$, se aplica la ecuación:

Para los iones Na^+ y Cl^- :

$$\log \gamma_{\text{Na}^+} = \log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.512 \times (1)^2 \frac{\sqrt{0.05}}{1 + \sqrt{0.05}}$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.8102$$

Para los iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} :

$$\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = -0.512 \times (2)^2 \frac{\sqrt{0.05}}{1 + \sqrt{0.05}}$$

$$\gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.5760$$

De esta manera, ahora es posible calcular las actividades del NaCl y del MgSO_4 :

$$a_{\text{NaCl}} = \gamma_{\pm \text{NaCl}} \times C_{\text{NaCl}} \quad \Rightarrow \quad a_{\text{NaCl}} = 0.8102 \times 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad a_{\text{NaCl}} = 8.1 \times 10^{-3}$$

$$a_{\text{MgSO}_4} = \gamma_{\pm \text{MgSO}_4} \times C_{\text{MgSO}_4} \quad \Rightarrow \quad a_{\text{MgSO}_4} = 0.5760 \times 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad a_{\text{MgSO}_4} = 5.8 \times 10^{-3}$$

2.7.1. Aproximación de Davies ($\mu > 0.2$)

Se han propuesto otras modificaciones de la ley de Debye-Hückel con el propósito de aproximar más teoría y experimentación; en la mayoría de los casos se incluyen parámetros empíricos de corrección cuando la fuerza iónica es mayor a 0.2 y hacer coincidir valores teóricos y experimentales. La modificación más conocida es la ecuación de Davies:

$$\log \gamma_i = -0.512 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.2\mu \quad \text{E - 27}$$

El término 0.2μ intenta corregir las desviaciones a la ley de Debye-Hückel producidas por la formación de pares iónicos, la polarización de los iones, la no uniformidad de la constante dieléctrica del disolvente, etc.

2.8. Ejercicios

- 1) Escriba las expresiones para las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:
 - a) $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{HCl}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$
 - b) $\text{PbI}_2(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{PbS}(\text{s}) + 2\text{I}^-(\text{ac})$
 - c) $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}(\text{ac}) + 4\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}(\text{ac}) + \text{EDTA}^{4-}(\text{ac})$
 - d) $\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$
 - e) $\text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 2) Aplicando la fórmula que define μ , calcular la fuerza iónica para las siguientes soluciones:

a) 0.001 M NaCl	b) 0.0003 M MgSO ₄	c) 0.0025 M K ₃ PO ₄
d) 0.005 M Ba(NO ₃) ₂	e) 0.0018 M AlPO ₄	f) 0.0011 M Ca ₃ (PO ₄) ₂
g) 0.002 M Na ₂ SO ₄	h) 0.0105 M Al(NO ₃) ₃	i) 0.0007 M Fe ₂ (SO ₄) ₃
- 3) Calcular la fuerza iónica de las siguientes soluciones, considerando las relaciones de la Tabla 8:

a) 0.050 M NaCl	b) 0.025 M FeCl ₃ + 0.025 M KCl
c) 0.025 M CuCl ₂	d) 0.01 M K ₂ Cr ₂ O ₇ + 0.01 M Fe ₂ (SO ₄) ₃
e) 0.10 M Na ₂ SO ₄	f) 1 M H ₃ BO ₃ + 1 M NaNO ₃ + 1 M CaHPO ₄
- 4) Calcular el coeficiente de actividad medio para el K₂CrO₄ en una solución de HCl 0.0001M y K₂CrO₄ 0.001 M.
- 5) Calcular los coeficientes de actividad de
 - a) Fe³⁺ con $\mu = 0.075$
 - b) Pb²⁺ con $\mu = 0.012$
 - c) Ce⁴⁺ con $\mu = 0.080$
 - d) Sn⁴⁺ con $\mu = 0.060$
- 6) Sabiendo que cada una de las siguientes soluciones, tiene una $\mu = 5 \times 10^{-2}$, calcular el valor del coeficiente de actividad medio γ_{\pm} para cada uno de los iones.
 - a) AgSCN
 - b) PbI₂
 - c) La(IO₃)₃
 - d) MgNH₄PO₄