

SISTEMAS DE ACTIVIDADES

Por RAMÓN SOSA

Facultad de Humanidades y Ciencias, Montevideo

I) Definiciones

Sea un sistema homogéneo formado por los constituyentes $A_1, A_2 \dots A_m$, en general A_k ($k = 1, 2, \dots m$); su entalpía libre F es: $F = F(T, P, \eta_k)$, siendo η_k el número molar del constituyente genérico A_k , T y P la temperatura y presión del sistema, respectivamente.

Se define la función potencial químico o entalpía libre molar parcial μ_i o \bar{F}_i del constituyente A_i por la relación:

$$\mu_i = \bar{F}_i \equiv (\delta F / \delta \mu_i)_{T, P, \mu_j}$$

donde $j = 1, 2, \dots n$ excepto i .

La función μ_i es una propiedad intensiva, a diferencia de F que es extensiva y depende de T, P y de la composición de la solución, es decir, $\mu_i = \mu_i(T, P, N_k)$, donde N_k es la fracción molar del constituyente genérico A_k .

La función F está ligada a los μ_i , a T y P constantes, por la relación lineal

$$F_{T, P} = \sum_i \eta_i \mu_i$$

Definiremos actividad a_i del constituyente A_i por la relación:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad [1]$$

$$\text{o} \quad a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}} \quad [1']$$

donde μ_i^0 es una constante con respecto a la composición y presión y presión del sistema dependiendo sólo de T .

De acuerdo con [1] ó [1'] es

$$a_i = a_i(T, P, N_k, \mu_i^0)$$

Se define estado "standard" con respecto al constituyente A_i a aquel estado en que $\mu_i = \mu_i^0$ (o sea $a_i = 1$) en condiciones de presión dadas (generalmente 1 atmósfera).

De [1] se puede ver que a_i queda definido a menos de un factor arbitrario P_i ; en efecto, tomando P_i de modo que $\mu_i^0 = RT \ln P_i$ tenemos $\mu_i = RT \ln P_i a_i$ [1''] en consecuencia, hemos definido $P_i a_i$.

Para determinar a_i es necesario fijar un valor para μ_i^0 y cada valor distinto de μ_i^0 nos determinará un sistema de actividades.

II) Determinación de los sistemas de actividades

Los métodos para fijar los sistemas de actividades, es decir, los valores de μ_i^0 se reducen a dos:

- A) Método directo;
- B) Método indirecto.

A) Método directo

En este método se da un estado determinado, en el cual el valor de μ_i para A_i se fija como el valor standard, o sea $\mu_i = \mu_i^0$. El estado que se elige es el constituyente A_i puro a la presión de 1 atmósfera y a cualquier temperatura T , es decir

$$\mu_i^0 = (\mu_i^*)_{P=1 \text{ atm.}}$$

donde μ_i^* es el valor de μ_i para A_i puro. Como $\mu_i^* = \mu_i^*(T, P)$ se deduce que $\mu_i^* = \mu_i^*(T, 1 \text{ atm.}) = \mu_i^0(T)$

Este tipo de elección se hace en los siguientes casos:

- a) Solvente en soluciones.
 b) Solutos en el caso de soluciones concentradas o constituyentes completamente o casi completamente miscibles.

B) Método indirecto

Sea x_i una función relacionada con la concentración de A_i en la solución y tal que la concentración y x_i tiendan simultáneamente a cero (por ejemplo, puede ser x_i la fracción molar N_i , la fracción masa M_i , la molalidad m_i si A_i se considera como soluto, etc.) Determinaremos un valor de μ_i^0 tomando la propiedad x_i como base, al cual llamaremos μ_i^0, x , el cual determinará valores de a_i que llamaremos $a_{i,x}$ del siguiente modo, tomando

$$\left[\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_{i,x}}{x_i} = 1 \right] P = 1 \text{ atm.} \quad [2]$$

Demostremos que la [2] equivale a dar un valor de μ_i^0 ; en efecto: de [1]

$$\mu_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln a_{i,x}$$

$$\mu_i - RT \ln x_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln \frac{a_{i,x}}{x_i} \quad [3]$$

Tomando límites en [3] para $x_i \rightarrow 0$, en virtud de [2] tenemos:

$$\left[\mu_{i,x}^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) \right] P = 1 \text{ atm.} \quad [4]$$

En consecuencia dar la relación [2] equivale a dar un valor para μ_i^0 por la relación [4] o sea a fijar un sistema de actividades.

La relación $a_{i,x}/x_i = \gamma_{i,x}$ se denomina coeficiente de actividad de A_i tomando la función x_i como base. La condición [2] se expresa así:

$$\left[\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_{i,x} = 1 \right] P = 1 \text{ atm.} \quad [2']$$

Veamos algunos casos en que se hace este tipo de elección para μ_i^0 .

a) Soluciones gaseosas

Para los gases se toma como función base la presión parcial P_i ; en consecuencia, se toma

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{a_{i,P}}{P_i} = 1$$

donde $P = \sum_i P_i$ es la presión total.

Los valores de $a_{i,P}$ también se llaman fugacidades f_i , de modo que $a_{i,P} = f_i$. En el caso de un único gas tenemos que en lugar de μ_i^0 debemos emplear F o la entalpía libre molar y definiremos a_P con la relación

$$F = F_P^0 + RT \ln a_P$$

definiendo F_P^0 con la condición

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{a_P}{P} = 1$$

b) Soluciones líquidas y sólidas

En soluciones líquidas y sólidas, especialmente en soluciones diluidas de no electrolitos se hacen elecciones de sistemas de actividades para el soluto tomando como función base la molalidad m , la molaridad c o la fracción molar N_2 del soluto.

El sistema obtenido con la función N_2 como base y fijado por la relación

$$\left[\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{a_{N_2}}{N_2} = 1 \right] P = 1 \text{ atm.}$$

se denomina sistema de actividades racionales.

Si tomamos como base la función m obtenemos el sistema de actividades empíricas definidas por la relación:

$$\left[\lim_{m \rightarrow 0} \frac{a_m}{m} = 1 \right] P = 1 \text{ atm.}$$

Este sistema es el más empleado. Con la función c como base, tenemos otro sistema de actividades, también llamadas actividades empíricas y definidas por la relación

$$\left[\lim_{c \rightarrow 0} \frac{a_c}{c} = 1 \right] P = 1 \text{ atm.}$$

III) Relación entre las actividades y coeficientes de actividad en los distintos sistemas

Los valores de las actividades definidas por el método indirecto, se relacionan mediante

una ecuación dada por el siguiente *teorema*:

“Si x_i y y_i son dos funciones bases (que deben por tanto cumplir la condición de tender simultáneamente a cero) entonces se verifica:

$$\frac{a_{i,x}}{a_{i,y}} = \lim_{x_i(y_i) \rightarrow 0} \frac{x_i}{y_i} \quad [5]$$

donde $a_{i,x}$ y $a_{i,y}$ son las actividades de A_i en la misma solución pero expresadas en distintos estados standard.

Demostración: De acuerdo a [1] tenemos:

$$\mu_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln a_{i,x} = \mu_{i,y}^0 + RT \ln a_{i,y}$$

$$\mu_{i,y}^0 - \mu_{i,x}^0 = RT \ln \frac{a_{i,x}}{a_{i,y}} \quad [6]$$

De [3] tenemos

$$\mu_{i,x}^0 = \lim_{\gamma_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i)$$

y también

$$\mu_{i,y}^0 = \lim_{v \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln y_i)$$

y sustituyendo estas dos igualdades en [6], tenemos que

$$RT \ln \frac{a_{i,x}}{a_{i,y}} = \lim_{x_i(y_i) \rightarrow 0} RT \ln \frac{x_i}{y_i} = RT \ln \lim_{x_i(y_i) \rightarrow 0} \frac{x_i}{y_i}$$

por lo cual

$$\frac{a_{i,x}}{a_{i,y}} = \lim_{x_i(y_i) \rightarrow 0} \frac{x_i}{y_i}$$

que es la [5].

Además

$$\frac{\gamma_{i,x}}{\gamma_{i,y}} = \frac{a_{i,x}}{x_i} \cdot \frac{y_i}{a_{i,y}} = \frac{y_i}{x_i} \lim_{x_i(y_i) \rightarrow 0} \frac{x_i}{y_i} \quad [7]$$

Con la relación [5] y [7] se halla la relación de las actividades y coeficientes de actividad que corresponden a diferentes funciones bases.

Ejemplo: Establecemos la relación entre a_m , a_{N_2} y γ_m con γ_{N_2} .

$$\text{Tenemos } N_2 = \frac{m}{m+1000/M_1}$$

donde M_1 es el peso molar del solvente.

Aplicando la [5] tenemos

$$\frac{a_{N_2}}{a_m} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{N_2}{m} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{1}{m+1000/M_1} = \frac{M_1}{1000}$$

o sea

$$\frac{a_{N_2}}{a_m} = \frac{M_1}{1000}$$

Además con la [7]:

$$\frac{\gamma_{N_2}}{\gamma_m} = \left[\frac{1000}{M_1} + m \right] \frac{M_1}{1000} = 1 + \frac{mM_1}{1000}$$

Los valores de la actividad definidas por el método directo y por el indirecto se relacionan mediante el siguiente *Teorema*:

“Sea $a_{i,x}$ un sistema de actividad definida usando como base de la función x_i v a_i la actividad definida por el método directo usando $\mu_i^0 = (\mu_i^*)_P = 1$ atm. se verifican las siguientes igualdades:

$$a_{i,*} = \frac{a_{i,x}}{\lim_{x_i \rightarrow x_i^*} \frac{a_{i,x}}{a_{i,x^*}}} \quad [8]$$

$$a_{i,x} = \frac{a_{i,x^*}}{\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_{i,x^*}}{x_i}} \quad [9]$$

donde x_i^* es el valor de x_i para A_i puro.

Demostración:

De [1] tenemos

$$\mu_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln a_{i,x} = \mu_i^* + RT \ln a_{i,*} \quad [10]$$

y tomamos límites para $x_i \rightarrow x_i^*$ como

$$\lim_{x_i \rightarrow x_i^*} a_{i,*} = 1$$

tenemos:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln \lim_{x_i \rightarrow x_i^*} a_{i,x} \quad [11]$$

sustituyendo [11] en [10] resulta:

$$RT \ln a_{i,x} = RT \ln a_{i,*} + RT \ln \lim_{x_i \rightarrow x_i^*} a_{i,x}$$

por lo cual $a_{i,x} = a_{i,*} \lim_{x_i \rightarrow x_i^*} a_{i,x}$ relación que

constituye la [8].

Para derivar la relación [9] restemos de [10] $RT \ln x_i$ y queda:

$$\mu_{i,x}^0 + RT \ln \frac{a_{i,x}}{x_i} = \mu_i^* + RT \ln \frac{a_{i,*}}{x_i}$$

y tomando límites para $x_i \rightarrow 0$ tenemos:

$$\mu_{i,x}^0 = \mu_i^* + RT \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_{i,*}}{x_i}$$

y sustituyendo en [10] nos queda:

$$a_{i,x} \cdot \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_{i,*}}{x_i} = a_{i,*}$$

que es la relación [9].

IV) Estudio de los electrólitos

A continuación veremos algunos estados standard en relación con los solutos que sufren disociación electrolítica. Al disolver una sustancia en un solvente puede haber disociación electrolítica total, parcial o nula. Desde el punto de vista estrictamente termodinámico y en relación a los estados standard a un soluto en una solución dada, se le puede considerar como disociándose total, parcialmente o no disociándose.

A continuación aplicaremos a un soluto cada uno de los tres esquemas de disociación anteriores desde el punto de vista de los estados standard y luego los relacionaremos entre sí.

En lo que sigue consideraremos sólo soluciones binarias indicando con A_1 el solvente y A_2 el soluto.

A) Esquema de disociación nula

La entalpía libre a P y T constantes de una solución compuesta por n_1 moles de solvente y n_2 de soluto, vale:

$$F_{T,P} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \quad [12]$$

donde μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos correspondientes.

La actividad del soluto se define parcialmente por la relación

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

En lo que sigue usaremos actividades empíricas tomando como función base la mola-

lidad, de modo que a_2 se termina de definir por la relación

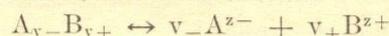
$$\left(\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_m = 1 \right) \quad P = 1 \text{ atm.}$$

donde $\gamma_m = a_m/m$; el valor que toma μ_2^0 lo indicaremos con μ_m^0 , de modo que

$$\mu_2 = \mu_m^0 + RT \ln a_m \quad [13]$$

B) Esquema de disociación total

Consideremos un electrólito del tipo $A_{v-}B_{v+}$ cuya ecuación de disociación es



donde v_- y v_+ son los números de aniones y cationes producidos por mol. de electrólito y z_- , z_+ las cargas respectivas.

Sea m la molaridad estequiométrica del electrólito sin disociar, entendiendo por tal la relación $m = M/M_2G$, donde M es la masa del electrólito disuelta, M_2 la masa molar del mismo expresados ambos en las mismas unidades de medida y G el peso de solvente expresado en kg. Siendo la disociación total las molalidades iónicas m_- , m_+ valen

$$m_+ = v_+ \cdot m \quad \text{y} \quad m_- = v_- \cdot m \quad [14]$$

Definiremos la modalidad iónica media m_{\pm} por la relación

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/v} \quad [15]$$

De [14] y [15]

$$m_{\pm} = m \cdot (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} = B \cdot m$$

donde

$$B = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})$$

y es una función exclusiva del tipo de electrolítico considerado.

Si la solución está formada por n_1 moles de solvente y n_2 moles de soluto, tendremos n_+ y n_- cationes y aniones, siendo:

$$n_+ = v_+ n_2 \quad \text{y} \quad n_- = v_- n_2 \quad [16]$$

Si definimos el potencial químico iónico por las relaciones

$$\mu_+ = \left[\frac{\delta F}{\delta n_+} \right]_{P,T,n_1,n_-}$$

$$\mu_- = \left[\frac{\delta F}{\delta n_-} \right]_{P,T,n_1,n_+}$$

tenemos una relación análoga a la [12]

$$F_{T,P} = n_1\mu_1 + n_+\mu_+ + n_-\mu_- \quad [17]$$

de [16] y [17]

$$F_{T,P} = n_1\mu_1 + n_2(v_+\mu_+ + v_-\mu_-) \quad [18]$$

Como en el esquema A es válida la [12], la relación entre μ_+ , μ_- y μ_2 de acuerdo al esquema

$$\mu_2 = v_+\mu_+ + v_-\mu_- \quad [19]$$

Definiremos actividades iónicas a_+ y a_- (parcialmente) por las relaciones:

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu^0 + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu^0 + RT \ln a_- \end{aligned} \quad [20]$$

De [13], [19] y [20] tenemos:

$$\mu_m^m + RT \ln a_m = v_+\mu^0_+ + v_-\mu^0_- + v_+RT \ln a_+ + RT \ln a_- \quad [21]$$

Si definimos actividad inónica media a_{\pm} por la relación

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/v} \quad [22]$$

De [21] y [22] tenemos

$$\begin{aligned} \mu_m^m + RT \ln a_m &= v_+\mu^0_+ + \\ &v_-\mu^0_- + RT \ln a_{\pm}^v \end{aligned} \quad [23]$$

Definiremos dos estados standard distintos para los iones:

a) Definiendo no μ^0_+ y μ^0_- , sino una combinación lineal de ellos en la siguiente forma $\mu_m^m = v_+\mu^0_+ + v_-\mu^0_-$ [24] relación formalmente análoga a la [19].

$$\text{De [23] y [24]} \quad a_m = a_{\pm}^v \quad [25]$$

Esta elección tiene un inconveniente; se define coeficiente de actividad iónico medio por la relación

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

resultando

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

$$\text{donde} \quad \gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \quad \text{y} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}$$

Es deseable a efectos de cálculos de valores de γ_{\pm} que:

$$\begin{aligned} \lim_{m_{\pm} \rightarrow 0} \gamma_{\pm} &= 1 \\ m_{\pm} &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

cosa que no ocurre si hacemos la elección antedicha; en efecto: como $\gamma_m = a_m/m$

$$\text{y} \quad \gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

además $m_{\pm} = B \cdot m$ y $a_m = a_{\pm}^v$ tenemos

$$\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_m} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \cdot \frac{1}{a_m} = \frac{1}{B} \cdot a_m^{1/v-1}$$

como $v \geq 2$ tenemos

$$\lim_{m_{\pm} \rightarrow 0} \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_m} = \lim_{m_{\pm} \rightarrow 0} \gamma_{\pm} = \infty$$

Teniendo en cuenta este último resultado, se prefiere hacer otra elección de estados standard para los iones.

b) Se toman como valores μ^0_+ y μ^0_- los definidos por las relaciones

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{a_+}{m_+} = 1 \quad ; \quad \lim_{m \rightarrow 0} \frac{a_-}{m_-} = 1$$

con lo que resulta

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_{\pm} = \lim_{m \rightarrow 0} (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-}) = 1$$

pero en cambio resulta

$$a_{\pm} \neq a_m^{1/v} \quad ; \quad \mu_m^m \neq v_+\mu^0_+ + v_-\mu^0_-$$

Esta elección tiene la ventaja de que cuando tenemos una expresión d $\ln \gamma_{\pm}$ la cual queremos integrar entre dos soluciones de molalidad o y m respectivamente, los límites de integración son: o $v \ln \gamma_{\pm}$

c) Esquema de la disociación parcial

Sea α el grado de disociación del electrólito, m' la molalidad (real) del electrólito sin disociar y v la molalidad estequiométrica.

Tenemos $m' = (1 - \alpha) m$. Análogamente si m_+ , m_- y m'_+ , m'_- son, respectivamente las molalidades iónicas estequiométricas y reales, tenemos

$$\begin{aligned} m'_+ &= \alpha m_+ \quad ; \quad m'_- \\ &= \alpha m_- \end{aligned} \quad [26]$$

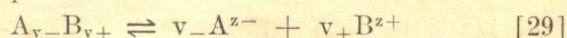
Definiendo m'_{\pm} por la relación

$$m'_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/v} \quad [27]$$

tenemos con [26]

$$m'_{\pm} = m_{\pm} \alpha = B m \alpha \quad [28]$$

En el esquema c) se supone el siguiente equilibrio



Llamemos μ'_2 al potencial químico del elec-

trólito sin disociar y μ'_+ , μ'_- al potencial químico de los iones en equilibrio. En el equilibrio

$$\Delta F = v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_- - \mu'_2 = 0 \quad \therefore \quad \mu'_2 = v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_- \quad [30]$$

Definiremos a'_2 , a'_+ , a'_- y a'_\pm por las ecuaciones

$$\begin{aligned} \mu'_2 &= \mu'^{\circ}_2 + RT \ln a'_2 \\ \mu'_+ &= \mu'^{\circ}_+ + RT \ln a'_+ \\ \mu'_- &= \mu'^{\circ}_- + RT \ln a'_- \\ a'_\pm &= (a'^{v_+}_+ \cdot a'^{v_-}_-)^{1/v} \end{aligned}$$

De [30] y [31]

$$\begin{aligned} &\mu'^{\circ}_2 + RT \ln a'_2 = \\ = &v_+ \cdot \mu'^{\circ}_+ + v_- \mu'^{\circ}_- + RT \ln a'^{v_+}_+ \cdot a'^{v_-}_- \quad [32] \end{aligned}$$

La variación de entalpía libre standard es

$$\Delta F^{\circ} = v_+ \mu'^{\circ}_+ + v_- \mu'^{\circ}_- - \mu'^{\circ}_2 = -RT \ln k \quad [33]$$

donde k es la constante de equilibrio de la [29]. De [32] y [33]

$$k = \frac{a'^{v_+}_+}{a'_2} \quad [34]$$

En este esquema hacemos las siguientes elecciones de estado standard: $\mu'^{\circ}_2 = \mu^{\circ}_m$, o sea que para la parte no disociada se toma el mismo estado standard porque en el esquema A); para los iones se tiene $\mu'^{\circ}_+ = \mu^{\circ}_+$ y $\mu'^{\circ}_- = \mu^{\circ}_-$, o sea se toma el estado standard del esquema B); en particular tomamos el b*. En

consecuencia, resulta $a'^{\pm} = a_{\pm}$ $a'^{\circ}_2 = a_m$ donde a_{\pm} y a_m son las actividades iónicas medias de la parte disociada y la actividad de la parte disociada respectivamente. En este esquema c) se define un γ_m y un γ'_m para la parte no disociada, que llamaremos coeficiente de actividad estequiométrico y verdadero, respectivamente, del siguiente modo:

$$\gamma_m = \frac{a_m}{m} \quad ; \quad \gamma'_m = \frac{a_m}{m'}$$

como $m' = (1 - \alpha) m$ resulta

$$\gamma_m = (1 - \alpha) \gamma'_m$$

Análogamente para la parte disociada tenemos un γ_{\pm} y un γ'_{\pm} llamados respectivamente coeficientes de actividad medio estequiométricos y verdaderos. Su definición es:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad \gamma'_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m'_{\pm}}$$

La relación es:

$$\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma'_{\pm}} = \frac{m'_{\pm}}{m_{\pm}} = \alpha$$

El coeficiente γ'_{\pm} es el empleado en la teoría de Debye y Hückel.

Bibliografía

- Pierre van Rysselberghe*. J. Phys. Chim. 39, 403, (1935)
M. Randall and C. Allen. J. Am. Chem. 52, 1814 (1930).

