

# MECÀNICA ESTADÍSTICA DE LES DISSOLUCIONS IÒNIQUES DILUÏDES

per

*MANUEL CANALES I GABRIEL*

Departament de Termologia. Facultat de Física  
Universitat de Barcelona

## SUMMARY

Two different models for the interionic potential are used to describe the thermodynamic behaviour of dilute 1-1 electrolyte solutions. The radial distribution functions are constructed by using the Debye-Huckel theory in a modified form. Four different methods are employed to derive the concentration dependence of the activity coefficient: the charging process, the energy equation, the pressure equation and the compressibility equation. The theoretical expressions are compared with the available activity coefficient data for the aqueous solutions of alkali halides at 298.15 K. As a result, several remarks about the validity of the two interionic models used in this work are presented.

## 1. INTRODUCCIÓ

L'estudi teòric de les propietats termodinàmiques de les dissolucions d'electròlits en l'equilibri, és un dels problemes menys resolts. En aquest sentit el problema pot ésser tractat des de diferents punts de vista: d'una banda hi ha treballs en els quals hom dona, de bell antuvi,

\* Aquest treball és un resum de la Memòria presentada per tal d'optar al grau de Llicenciatura de Física dirigida pel Dr. Juan Luis Gómez Estévez.

una quantitat d'informació considerable, aquests són els models pseudo-cristal·lins (J.L. Gómez 1983) i els tractaments semiempírics. D'altra banda hi ha una forma més bàsica d'abordar el problema que és l'aplicació de la teoria general de líquids.

Situant-nos en aquesta darrera línia de treball passarem revista dels mètodes que la teoria general de líquids ens proporciona per a estudiar les propietats de les dissolucions d'electròlits. Precisant més, descriurem els mètodes per a calcular els potencials d'interacció interiònics; i més endavant exposarem els quatre mètodes per a calcular les propietats termodinàmiques, en el nostre cas particular el coeficient d'activitat o la seva derivada respecte a la concentració. En aquest sentit cal dir que en aquest treball hom presenta la novetat del càlcul de les propietats termodinàmiques dels electròlits utilitzant l'equació de compressibilitat.

A continuació farem una aplicació de tots aquests mètodes a dos models particulars, que descriuen el comportament microscòpic de les dissolucions d'electròlits. Finalment compararem els resultats teòrics amb les dades experimentals corresponents a 19 halurs alcalins.

## 2. PLA DE TREBALL

Els dos objectius de la teoria general de líquids, en particular de la teoria de dissolucions, i més particularment de dissolucions d'electròlits, són d'una banda l'obtenció de les funcions de distribució radial (funció que està relacionada amb la distribució espacial de les molècules al voltant d'una determinada), i de l'altra el càlcul de determinades propietats físiques.

El mecanisme per a assolir aquests dos objectius consisteix a:

- 1) Elegir el nivell d'estudi: especificar els elements que conformen la dissolució.
- 2) Calcular la funció de distribució radial seguint tècniques convencionals que varien segons el nivell d'estudi elegit.
- 3) Calcular les propietats mitjançant una sèrie de mètodes que relacionen les magnituds macroscòpiques amb la funció de distribució radial.

A continuació passarem a descriure, amb més detall, aquest mecanisme.

## 3. ELECCIÓ DEL NIVELL D'ESTUDI

Com hem dit abans, fer una elecció del nivell d'estudi consisteix a especificar quins són els elements conformadors de la dissolució. Friedman (1977 A, B) ha proposat els següents nivells:

– Nivell de Schrödinger (S)

Els elements que conformen la dissolució, a aquest nivell, són els nuclis i electrons corresponents a les molècules de solut i dissolvent. L'hamiltonià del sistema és funció de les coordenades de posició i de moment dels nuclis i electrons. L'estudi de la dissolució a aquest nivell és inabordable a causa del gran nombre d'elements, malgrat que l'hamiltonià és conegut molt bé a nivell formal (Mecànica Quàntica).

– Nivell de Born-Oppenheimer (BO)

A causa de la inabordabilitat del problema quan hom l'estudia al nivell S, cal reduir el nombre d'elements conformadors de la dissolució; és per això que el segon nivell que proposem té en compte la dissolució formada per ions i per molècules de dissolvent. Per tant l'hamiltonià del sistema és funció de les coordenades de posició i de moment dels ions i de les molècules de dissolvent. Aquest segon és obtingut fent la mitjana de l'hamiltonià al nivell S sobre les coordenades de posició i de moment dels electrons. És per això que aquest últim no és tan conegut (a nivell formal) com el corresponent al nivell S. Els estudis fets en aquest nivell són pocs perquè encara tenim massa elements conformadors del sistema.

– Nivell de McMillan-Mayer (MM). (Hill 1956, 1970; Friedman 1977B).

La dissolució només és formada per ions, i per tant l'hamiltonià del sistema és funció de les coordenades de posició i de moment dels ions. Aquest tercer hamiltonià és obtingut fent la mitjana corresponent al nivell BO per a les coordenades de posició i de moment de les molècules de dissolvent.

Dels tres nivells que hem proposat, el que normalment hom utilitza és el de McMillan-Mayer, pel fet que el nombre d'elements del sistema ha estat reduït considerablement. D'altra banda, com que el potencial total és obtingut després d'haver fet una mitjana, aquest depèn de magnituds macroscòpiques com la pressió o la temperatura. Una altra conseqüència d'aquesta mitjana és que l'aproximació de l'additivitat del potencial és dolenta. Finalment, cal remarcar que les propietats termodinàmiques obtingudes són propietats d'excés respecte la dissolució a dilució infinita.

#### 4. FUNCIO DE DISTRIBUCIO RADIAL

La funció de distribució radial està relacionada amb la probabilitat de trobar una molècula (solut o dissolvent) a una determinada distància d'un altra que prenem com a origen (McQuarrie 1976). El càlcul d'aquestes funcions pot ésser fet en el marc dels nivells BO i MM. Com veurem a continuació, treballar al nivell MM suposa, en principi, un estalvi con-

siderable. A la figura 1 donem un esquema indicant els mètodes emprats per a determinar aquestes funcions.

En efecte en aquesta figura apareixen dos blocs diferenciats. En el primer hi ha indicat quin és el camí per a calcular les funcions de distribució al nivell BO. A aquest nivell hem de calcular les funcions de distribució solut-solut ( $g_{ss} \equiv \exp(-W_{ss}/KT)$ ; on  $g_{ss}$  és la funció de distribució i  $W_{ss}$  és el potencial de força mitjana), solut-dissolvent ( $g_{sd}, W_{sd}$ ), dissolvent-solut ( $g_{ds}, W_{ds}$ ) i dissolvent-dissolvent ( $g_{dd}, W_{dd}$ ). El camí natural per a calcular aquestes funcions és el de la resolució d'equacions integrals (HNC, PY, BBGKY, Kirkwood, etc), pel qual motiu cal especificar els potencials intermoleculars,  $u_{ss}, u_{sd}, u_{ds}$  i  $u_{dd}$  (d-dissolvent i s-solut) (McQuarrie 1976). Finalment cal dir que una via alternativa per

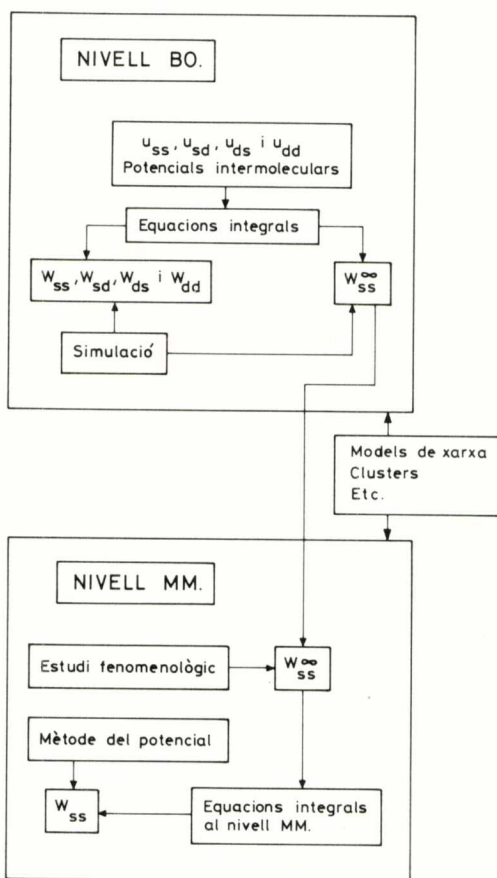


Fig. 1. Esquema dels mètodes d'obtenció dels potencials de força mitjana solut-solut ( $W_{ss}^{\infty}$  i  $W_{ss}$ ) als nivells BO i MM.

a calcular les funcions de distribució és la simulació (Dinàmica Molecular, Montecarlo).

En el segon bloc hom indica el camí per a calcular la funció de distribució al nivell MM. Evidentment en aquest nivell només calcularem la funció  $g_{ss} \equiv \exp(-W_{ss}/KT)$ . Els mètodes més utilitzats per a calcular  $W_{ss}$  són la resolució d'equacions integrals i l'aplicació del mètode del potencial (o resolució d'una equació de Poisson-Boltzman generalitzada) (Outhwaite 1975). Per a resoldre l'equació integral ens cal conèixer quin és el potencial  $W_{ss}^{\infty}$  (potencial de força mitjana a dilució infinita, que és diferent de  $u_{ss}$ , ja que en aquell hom té en compte implícitament interaccions solut-dissolvent). Com és indicat en la figura, hom pot especificar  $W_{ss}^{\infty}$  mitjançant un estudi fenomenològic de les interaccions existents en la dissolució (Outhwaite 1975) i mitjançant la resolució d'equacions integrals.

## 5. OBTENCIÓ DE LES PROPIETATS TERMODINÀMIQUES

En aquest estudi només ens referirem al coeficient d'activitat mitjà (veure expressió (29)), propietat que ens dona informació de la no idealitat (interaccions) del sistema (dissolució). A fi i efecte de centrar definitivament el nostre estudi hem d'especificar que estudiarem dissolucions diluïdes d'electròlits 1-1. Així doncs les expressions que especificarem a continuació ja són referides a aquests sistemes.

Coneguts els potencials  $W_{ss}^{\infty}$  i  $W_{ss}$ , al nivell MM, hom pot calcular les propietats de la dissolució mitjançant l'aplicació de quatre mètodes diferents: 1) processos de càrrega; 2) equació de l'energia; 3) equació de la pressió, i 4) equació de compressibilitat. Com veurem, el primer mètode relaciona les propietats macroscòpiques amb el potencial electrostàtic (diferent del potencial total), mentre que els tres darrers mètodes relacionen la propietat macroscòpica amb la funció de distribució radial. A continuació expressarem la relació que lliga la propietat macroscòpica amb la microscòpica (potencials d'interacció-funcions de distribució) per a cada mètode.

### 1 – Procés de càrrega (Outhwaite 1975; McQuarrie 1976)

Aquest mètode és el que originalment utilitzaren Debye i Huckel per a calcular les propietats termodinàmiques de la dissolució. Consisteix a calcular la variació de la funció de Helmholtz en fer un procés de càrrega sobre la dissolució; en poques paraules, podem dir que utilitzant aquest mètode només calculem la part de les propietats termodinàmiques associada a les interaccions electrostàtiques entre els ions. La va-

riació de la funció de Helmholtz i el coeficient d'activitat mitjà són donats per les expressions:

$$F^{\text{el}} = \sum_{k=1} e_k N_k \int_0^1 \psi'_k(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$$\ln y'_{\pm} = \frac{1}{2KT} \left\{ \left( \frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial N_+} \right)_{V, T, N_-} + \left( \frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial N_-} \right)_{V, T, N_+} \right\} \quad (2)$$

on  $F^{\text{el}}$  és la funció de Helmholtz associada a les interaccions electrostàtiques,  $e_k$  és la càrrega de l'espècie iònica "k",  $N_k$  és el nombre d'ions de l'espècie "k",  $\psi'_k(\lambda)$  és el potencial electrostàtic efectiu,  $\lambda$  és el paràmetre de càrrega,  $K$  és la ct de Boltzman,  $T$  la temperatura (cal remarcar que estudiem les dissolucions a temperatura ambient) i  $V$  el volum de la dissolució.

2 - Equació de l'energia (Hill 1956, 1970; McQuarrie 1976; Outhwaite 1975; Eyring 1982)

Aquesta equació relaciona l'energia d'excés (o energia de la dissolució respecte una dissolució infinitament diluïda (nivell MM)) del sistema amb la funció de distribució radial. Les expressions de l'energia d'excés i de la funció de Helmholtz són donades per:

$$\frac{\bar{E}^{\text{exc}}}{V} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \int_0^{\infty} W_{ij}^{\infty}(r) g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

$$F^{\text{exc}} = KT \ln \left[ \int_0^{\beta} \bar{E}^{\text{exc}} d\beta \right] \quad (4)$$

on  $\bar{E}^{\text{exc}}$  és l'energia d'excés,  $\rho_i = N_i/V$ ,  $\beta = (KT)^{-1}$  i  $g_{ij}(r)$  és la funció de distribució radial.

Podem calcular el coeficient d'activitat de l'espècie "k" aplicant la relació (2).

3 - Equació de la pressió (Hill 1956, McQuarrie 1976, Pitzer 1977A)

Aquesta equació ens relaciona el coeficient osmòtic amb les funcions d'estructura.

$$\phi = 1 - \frac{\beta}{6 \sum_i \rho_i} \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \int_0^{\infty} r \left( \frac{\partial W_{ij}^{\infty}}{\partial r} \right)_{T, z_w} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

on  $\phi$  és el coeficient osmòtic i  $z_w$  és l'activitat del dissolvent.

Conegut el coeficient osmòtic, podem calcular el coeficient d'activitat aplicant la relació de Gibbs-Duhem.

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi(m) - 1 + \int_0^m \{ \phi(m') - 1 \} d \ln m' \quad (6)$$

on  $\gamma_{\pm}$  és el coeficient d'activitat mitjà.

4 – Equació de compressibilitat (McQuarrie 1976; Ben Naim 1974; Hill 1956; Kirkwood i Buff 1951; Enderby i Neilson 1981)

Aquesta equació ens relaciona la derivada del coeficient d'activitat mitjà respecte la concentració amb la funció de distribució radial.

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m} \right)_{T,P} = \frac{1000}{2A m} \left\{ \frac{\vartheta_1 \rho (1 - \rho \vartheta_2)}{(\rho G_{++} + 1 - X_T RT \rho)} \right\} - 1 \quad (7)$$

on  $m$  és la concentració expressada en l'escala de molalitats,  $P$  és la pressió,  $A$  és el pes molecular del dissolvent,  $\vartheta_1$  és el volum molar del dissolvent,  $\vartheta_2$  és el volum molar del solut,  $\rho$  és la concentració de solut en l'escala de molaritats,  $X_T$  és la compressibilitat isoterma i  $R$  és la ct dels gasos.

L'expressió per a la funcio  $G_{++}$  és donada per:

$$G_{++} = \int_v \{ g_{++}(r) - 1 \} dv \quad (8)$$

Cal dir que, a diferència de les equacions proposades mitjançant els altres tres mètodes, la relació (7) és formalment exacta; pel qual motiu, a priori, els resultats seran més precisos.

## 6. MODELS UTILITZATS PER A DESCRIBRE EL COMPORTAMENT MICROSCÒPIC DE LA DISSOLUCIÓ

### 1 – Primer model (Outhwaite 1975)

El primer model considera la dissolució d'electròlits formada per esferes dures carregades i disposades en un medi dielèctric de constant dielèctrica  $\epsilon$  invariable amb la concentració. El potencial interiònic és un potencial coulombià (llarg abast) més un potencial d'esferes dures (curt abast).

$$W_{ij}^{\infty}(r) = \frac{e_i e_j}{\epsilon r} + W_{ij}^*(r) \quad (9)$$

$$W_{ij}^*(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ 0 & r \geq a \end{cases}$$

on  $e_j$  és la càrrega de l'espècie iònica "j" i "a" és la suma de radis iònics (amb aquest model presposem que els cations i els anions tenen la mateixa dimensió).

L'expressió de  $W_{ij}^{\infty}$  és obtinguda després d'haver fet una anàlisi fenomenològica de les interaccions existents en la dissolució. Els resultats obtinguts per simulació o mitjançant la resolució d'equacions integrals demostren que (9) és una bona aproximació quan hom estudia dissolucions diluïdes.

2 – Segon model (Adelman 1976)

Aquest model suposa els ions (esferes dures carregades) en un medi dielèctric de constant dielèctrica  $\epsilon'$  que varia linealment amb la concentració. La teoria d'Adelman ens demostra que la suposició d'una variació de  $\epsilon'$  amb la concentració és una conseqüència de tenir en compte la contribució, al potencial de força mitjana a dilució infinita  $W_N^{\infty}$ , dels termes que contenen les interaccions entre 3, 4, 5, . . . ions. Per tant el potencial de força mitjana  $W_{ij}^{\infty}$  és expressat així:

$$W_{ij}^{\infty}(r) = \frac{e_i e_j}{\epsilon' r} + W_{ij}^*(r) \quad (10)$$

$$W_{ij}^*(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ 0 & r \geq a \end{cases}$$

$$\epsilon' = \epsilon - \delta \rho \quad (11)$$

on  $\delta$  és un paràmetre que depèn de cada electròlit i  $\rho$  és la concentració de solut en la dissolució.

## 7. CÀLCUL DE LES FUNCIONS DE DISTRIBUCIÓ PER A CADA MODEL (Outhwaite 1975)

### 1 – Primer model

En aquest treball hem utilitzat el mètode del potencial per a obtenir



els potencials de força mitjana. Aquest consisteix a resoldre l'equació de Poisson-Boltzman generalitzada, que és donada per l'expressió:

$$\nabla^2 \psi_i(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{j=1}^{\sigma} \rho_j e_j \exp \left[ -\beta W_{ij}(r) \right] - \frac{4\pi}{\epsilon} e_i \delta(\vec{r}) \quad (12)$$

on  $\psi_i(r)$  és el potencial electrostàtic,  $\sigma$  és el nombre d'espècies iòniques (cations i anions),  $\nabla^2$  és la laplaciana i  $\delta(\vec{r})$  és la delta de Dirac.

Com podem veure, (12) no pot ésser resolta si hom no especifica la relació entre  $\psi_i$  i  $W_{ij}$ . La relació que prendrem és:

$$\begin{cases} W_{ij}(r) = e_j \psi_i(r) & r \geq a \\ W_{ij}(r) = \infty & r < a \end{cases} \quad (13)$$

La resolució de (12), tenit en compte (13), dóna lloc al següent potencial de força mitjana:

$$W_{ij}(r) = \begin{cases} \frac{e_i e_j}{\epsilon} \frac{e^{k(a-r)}}{(1+ka)r} & r \geq a \\ \infty & r < a \end{cases} \quad (14)$$

on  $k^2 = \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{i=1}^{\sigma} \rho_i e_i^2$

Recordem que la relació entre el potencial de força mitjana i la funció de distribució radial era donada per:

$$g_{ij} = \exp(-W_{ij}(r)/KT) \quad (15)$$

Ara bé, a efectes d'obtenir expressions analítiques, prendrem com a aproximació, que és considerada bona per a dissolucions diluïdes, la relació següent (Pitzer 1977A):

$$g_{ij}(r) = e^{-W_{ij}/KT} \simeq 1 - \frac{W_{ij}}{KT} + \frac{W_{ij}^2}{2K^2 T^2} \quad (16)$$

## 2 – Segon model

Utilitzarem el mecanisme emprat per al primer model, és a dir resol-

drem l'equació de Poisson-Boltzman i utilitzarem la relació de clausura (13). Així doncs obtenim:

$$W_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ \frac{e_i e_j e^{k'(a-r)}}{\epsilon' (1 + k'a)r} & r \geq a \end{cases} \quad (17)$$

$$\text{on } k'^2 = \frac{4\pi\beta}{\epsilon'} \sum \rho_i e_i^2$$

De la mateixa forma utilitzarem la mateixa aproximació (16) del primer model, pel que fa a la relació entre  $g_{ij}$  i  $W_{ij}$ .

#### 8. CALCUL DE LES PROPIETATS TERMODINÀMIQUES PER A CADASCUN DELS MODELS

A continuació donarem els resultats de l'aplicació de cada mètode per als dos models, aplicant les expressions que en cada cas hem especificat. Així doncs obtenim:

1 - Procés de càrrega  
Primer model

$$\ln y_{\pm} = - \frac{e^2}{2\epsilon KT} \frac{k}{1 + ka} \quad (18)$$

Segon model

En aquest cas hom pot considerar dos submodels en funció del comportament de  $\epsilon'(\rho)$  en el procés de càrrega. Nosaltres hem suposat:  $\epsilon'$  varia linealment amb  $\lambda$  en tot el procés de càrrega.

$$\ln y_{\pm} = - \frac{e^2}{2\epsilon KT} \frac{k}{(1 - b^2 k^2)^{3/2} + ka (1 - b^2 k^2)} \quad (19)$$

$$\text{on } b^2 = \frac{1000KT}{8\pi N_0 e^2} \delta$$

essent  $K$  la ct de Boltzman i  $N_0$  el nombre d'Avogadro.

$\epsilon'$  es manté fixa durant tot el procés de càrrega.

$$\ln y_{\pm} = - \frac{e^2}{2\epsilon KT} \frac{k}{(1 - b^2 k^2)^{5/2} + ka (1 - b^2 k^2)^2} \quad (20)$$

2 – Equació de l'energia  
Primer model

$$\ln y_{\pm} = - \frac{e^2}{2\epsilon KT} \frac{k}{1 + ka} \quad (21)$$

Fixem-nos que tots dos mètodes donen la mateixa expressió per al coeficient d'activitat del primer model, encara que a priori en el primer mètode hom no tingui en compte totes les interaccions.

Segon model

$$\ln y_{\pm} = - \frac{e^2}{2\epsilon KT} \left\{ - \frac{2b^2}{ka^3} \ln \left( 1 + \frac{ka}{(1 - b^2 k^2)^{1/2}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{b^2 ka + 2b^2 (1 - b^2 k^2)^{1/2} + a^2 (1 - b^2 k^2)^{1/2}}{a^2 [(1 - b^2 k^2) + ka (1 - b^2 k^2)^{1/2}]} \right\} \quad (22)$$

3 – Equació de la pressió  
Primer model

$$\ln y_{\pm} = - \frac{k^2}{48\pi\rho} \left\{ \frac{2k}{1 + ka} + \frac{1}{a} \ln (1 + ka) \right\} + \frac{8\pi a^3}{3} \rho + \\ + \frac{ak^4}{96\pi\rho (1 + ka)^2} \quad (23)$$

Aquesta expressió inclou un terme  $(8\pi a^3 \rho/3)$  que està associat amb les interaccions de curt abast (Pitzer 1977A). Analitzant les altres expressions, podem veure que no hi apareix cap terme d'aquestes característiques.

Segon model

$$\ln y_{\pm} = \frac{8\pi a^3}{3} \rho + \frac{ak^4}{96\pi\rho [(1 - b^2 k^2) + ka (1 - b^2 k^2)^{1/2}]^2} -$$

$$- \frac{k^2}{48\pi\rho} \left\{ \frac{2k}{[ka + (1 - b^2 k^2)^{1/2}]} + \frac{2b}{(a^2 + b^2)} \sin^{-1} bk + \right. \quad (24)$$

$$\left. + \frac{a}{(a^2 + b^2)} \ln (1 - b^2 k^2) - \frac{b^2 - a^2}{a(a^2 + b^2)} \ln \left[ 1 + \frac{ka}{(1 - b^2 k^2)^{1/2}} \right] \right\}$$

4 - Equació de compressibilitat

Primer model

Recordem que la relació que ens lligava la derivada del coeficient d'activitat amb la funció de distribució era donada per l'expressió (7). Per tant només haurem d'especificar, per a cada model, la funció  $G_{++}$ .

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m} \right)_{T,p} = \frac{1000}{2A m} \left\{ \frac{\vartheta_1 \rho (1 - \rho \vartheta_2)}{\rho G_{++} + 1 - X_T RT \rho} \right\} - 1 \quad (7)$$

$$G_{++} = - \frac{4\pi a^3}{3} - \frac{1}{2\rho} + \frac{k^3}{64\pi (1 + ka)^2 \rho^2} \quad (25)$$

Segon model

$$G_{++} = - \frac{4\pi a^3}{3} - \frac{1}{2\rho} + \frac{k^3}{64\pi (1 - b^2 k^2)^{1/2} [ka + (1 - b^2 k^2)^{1/2}]^2 \rho^2} \quad (26)$$

## 9. COMPARACIONS I DISCUSSIÓ

1 - Correccions (Harned i Owen 1943; Pailthorpe *et al.* 1984; Poirier 1952)

Abans de fer les corresponents comparacions dels coeficients d'activitat deduïts teòricament amb les dades experimentals, cal fer una sèrie de correccions als coeficients d'activitat teòrics, com a conseqüència de les especials condicions en què han estat deduïts. En efecte: els coeficients d'activitat deduïts mitjançant els tres primers mètodes presenten les característiques següents:

a) Apareixen en termes de la concentració expressada en l'escala de

molaritats ( $\rho$ ), mentre que els coeficients d'activitat experimentals es presenten en termes de la molalitat ( $m$ ). La correcció associada a aquest canvi d'escala és donada per:

$$\varepsilon_1 \simeq \ln \frac{\rho}{m \rho_0} \quad (27)$$

on  $\rho_0$  és la densitat del dissolvent.

b) Els resultats teòrics han estat deduïts sota unes condicions de  $\mu_w$  (potencial químic del dissolvent) constant, mentre que la dissolució és presentada experimentalment sota unes condicions de pressió constant. Això és una conseqüència de treballar al nivell de McMillan-Mayer, on la dissolució és presentada en equilibri osmòtic amb el dissolvent en estat pur. En altres paraules, la segona correcció prové de l'existència d'una sobrepressió  $\pi$  existent en la "dissolució teòrica" respecte a la "dissolució experimental", i és donada per:

$$\varepsilon_2 \simeq - \left( \frac{\vartheta_2^0}{2RT} - \beta_1 \right) \pi \quad (28)$$

on  $\vartheta_2^0$  és el volum molar parcial del solut a dilució infinita,  $\beta_1$  és la compressibilitat isoterma a dilució infinita i  $\pi$  és la pressió osmòtica.

Per tant un cop hem especificat quines són les correccions, estem en disposició de fer les corresponents comparacions. El coeficient d'activitat teòric corregit és expressat així:

$$\ln \gamma_{\pm} \simeq \ln y_{\pm} + \ln \frac{\rho}{m \rho_0} - \pi \left( \frac{\vartheta_2^0}{2RT} - \beta_1 \right) \quad (29)$$

## 2 - Comparacions i conclusions

Com que els models teòrics donen una visió molt simplificada d'allò que és en realitat una dissolució d'electròlits, considerarem la magnitud "a" (suma de radis iònics) com un paràmetre a ajustar segons dos criteris:

- $a \geq r_+ + r_-$ ; on  $r_+ + r_-$  és la suma de radis iònics cristal·lins.
- La desviació estàndard  $\sigma$  ha d'ésser mínima

$$\sigma \equiv \sqrt{\frac{\sum_i (\ln \gamma_{\pm i}^{\text{exp}} - \ln \gamma_{\pm i}^{\text{teò}})^2}{N - P}} \quad (30)$$

on  $\ln \gamma_{\pm i}^{\text{exp}}$  i  $\ln \gamma_{\pm i}^{\text{teò}}$  són els coeficients d'activitat experimentals i teòrics per als diferents valors de l'interval de concentració considerat en cada cas, N és el nombre de punts en què dividim l'interval de concentració, i P és el nombre de paràmetres a ajustar (en aquest cas  $P = 1$ ).

Cal dir que existeixen en la literatura moltes dades experimentals dels coeficients d'activitat, a temperatura ambient, dels halurs alcalins a diferents concentracions. Fins i tot hi ha un treball (Hamer i Wu 1972) on aquestes dades han estat ajustades a una expressió polinòmica en termes de la molalitat.

En aquest treball (Canales 1985) hem comparat els coeficients d'activitat o les derivades (segons el mètode emprat) calculats teòricament, amb les dades experimentals corresponents a 19 halurs alcalins, per a dos intervals de concentració: (0, 1m) i (0, .1m); on hem dividit cada interval en 10 parts ( $N = 10$ ). Paral·lelament a la comparació teoria-experiència, hem fet una valoració de quins són els mètodes i models que s'adapten millor a les dades experimentals. Aquesta valoració ha estat feta seguint dos criteris:

- El mètode i el model són bons quan  $a \sim (r_+ + r_-)$ .
- Un mètode i un model donen una bona descripció de la realitat quan  $\sigma \sim 10^{-3}$  (que correspon a la incertesa amb la qual hom determina  $\ln \gamma_{\pm}$ ).

Per problemes d'espai només mostrem tres taules i sis gràfiques, que ens donen una idea del comportament qualitatiu dels clorurs en l'interval (0, 1m) quan són estudiats amb els dos models considerats i amb els mètodes de l'equació de l'energia (taula 1), equació de la pressió (taula 2) i equació de compressibilitat (taula 3). A la vista d'aquestes taules i de les gràfiques, podem extreure les conclusions següents:

1) Els mètodes més adients per a estudiar els electròlits de les famílies del Li, Na i K són els de les equacions de la pressió i de compressibilitat. En general, els resultats obtinguts mitjançant la darrera equació són millors.

2) Els resultats obtinguts mitjançant l'equació de l'energia són molt bons per a les famílies de Rb i Cs.

3) El segon model ( $\epsilon'(\rho)$ ) no millora sensiblement els resultats obtinguts amb el primer model ( $\epsilon = \text{ct.}$ ).

4) El paper que té el paràmetre "a" és indeterminat. No és simplement la suma de radis iònics, a causa de les aproximacions inherents als mètodes i models emprats per a calcular els coeficients d'activitat. Més que un paràmetre indicador de les interaccions associades al dissolvent, "a" és un índex de les aproximacions fetes per a cada mètode i per a cada model.

TAULA 1

Resultats obtinguts aplicant l'equació de l'energia

Solut	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $r_+ + r_-$	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $\overset{a}{(\mathcal{E} = ct)}$	$\sigma \times 10^3$	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $\overset{a}{(\mathcal{E} = (\rho))}$	$\sigma \times 10^3$
LiCl	2.41	9.37	42.5	9.77	45.0
NaCl	2.76	5.66	13.6	5.94	17.4
KCl	3.14	4.58	7.7	4.83	11.6
RbCl	3.29	4.16	8.2	4.42	11.7
CsCl	3.50	3.50	6.8	3.75	9.5

TAULA 2

Resultats obtinguts aplicant l'equació de la pressió

Solut	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $r_+ + r_-$	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $\overset{a}{(\mathcal{E} = ct)}$	$\sigma \times 10^3$	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $\overset{a}{(\mathcal{E}(\rho))}$	$\sigma \times 10^3$
LiCl	2.41	4.01	1.0	4.01	3.6
NaCl	2.76	3.44	8.4	3.45	10.9
KCl	3.14	3.16	7.2	3.16	9.2
RbCl	3.29	3.29	42.6	3.29	43.7
CsCl	3.50	3.50	111.1	3.50	114.1

TAULA 3

Resultats obtinguts aplicant l'equació de compressibilitat

Solut	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $r_+ + r_-$	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $\overset{a}{(\mathcal{E} = ct)}$	$\sigma \times 10^3$	$(\overset{\circ}{\text{Å}})$ $\overset{a}{(\mathcal{E}(\rho))}$	$\sigma \times 10^3$
LiCl	2.41	3.85	6.5	3.93	6.1
NaCl	2.76	3.11	3.9	3.22	2.9
KCl	3.14	3.14	33.9	3.14	22.7
RbCl	3.29	3.29	58.5	3.29	48.4
CsCl	3.50	3.50	107.6	3.50	99.7

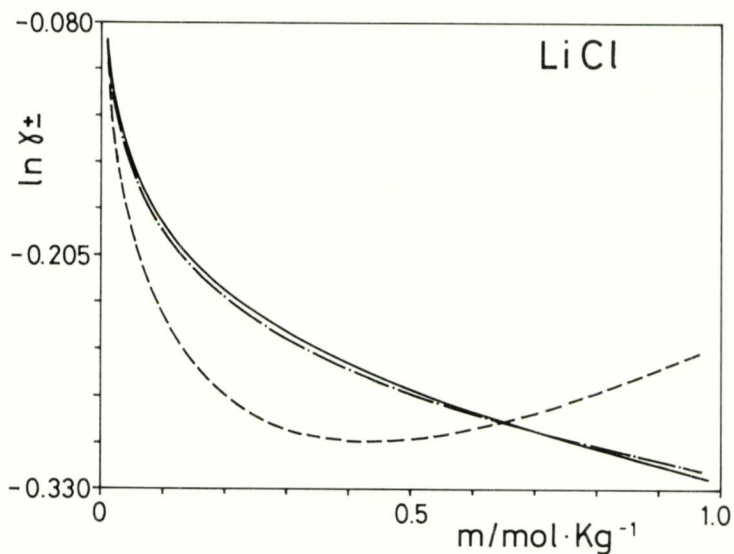


Fig. 2. Variació de  $\ln \gamma_{\pm}$  respecte a la concentració per al LiCl, calculada mitjançant el mètode de l'equació de l'energia. (----) corba experimental, (-.-.-) corba teòrica model  $\epsilon = ct$ , (—) corba teòrica model  $\epsilon = \epsilon(\rho)$ .

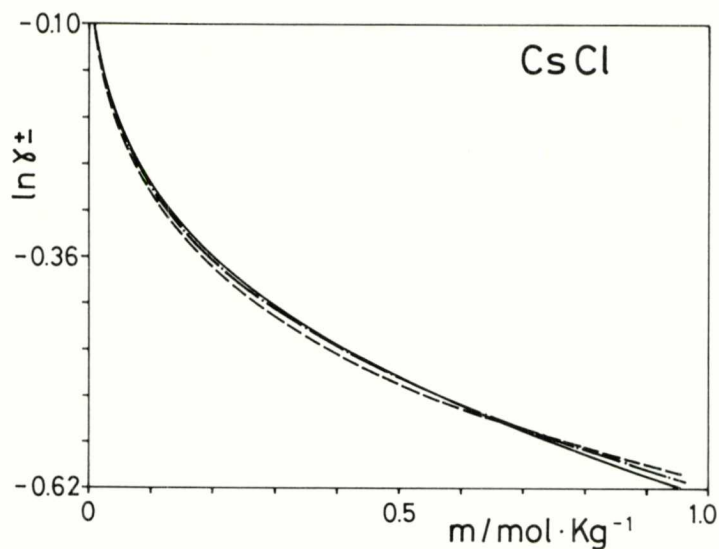


Fig. 3. Variació de  $\ln \gamma_{\pm}$  respecte a la concentració per al CsCl, calculada mitjançant el mètode de l'equació de l'energia. (----) corba experimental, (-.-.-) corba teòrica model  $\epsilon = ct$ , (—) corba teòrica model  $\epsilon = \epsilon(\rho)$ .



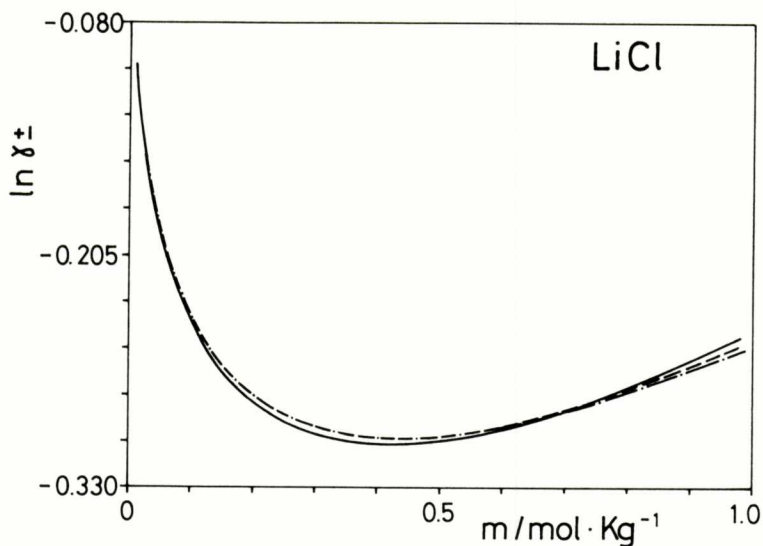


Fig. 4. Variació de  $\ln \gamma_{\pm}$  respecte a la concentració per al LiCl, calculada mitjançant el mètode de l'equació de la pressió. (-.-.-) corba experimental, (-----) corba teòrica model  $\varepsilon = ct$ , (—) corba teòrica model  $\varepsilon = \varepsilon(\rho)$ .

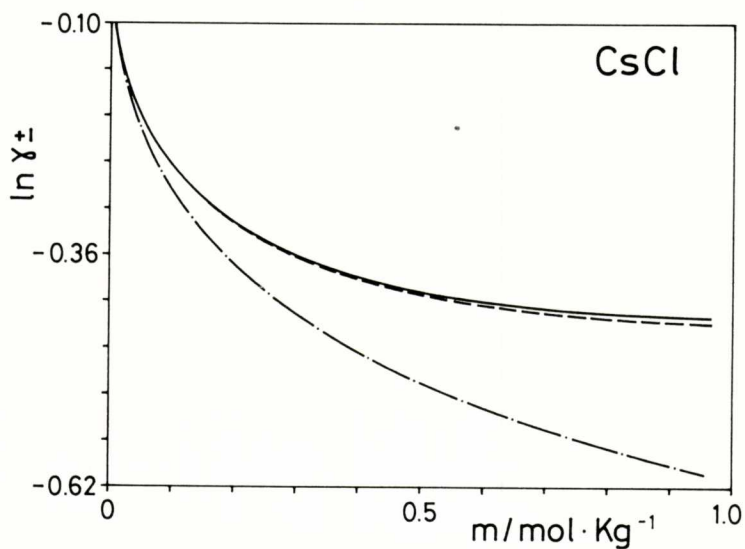


Fig. 5. Variació de  $\ln \gamma_{\pm}$  respecte a la concentració per al CsCl, calculada mitjançant el mètode de l'equació de la pressió. (-.-.-) corba experimental, (-----) corba teòrica model  $\varepsilon = ct$ , (—) corba teòrica model  $\varepsilon = \varepsilon(\rho)$ .

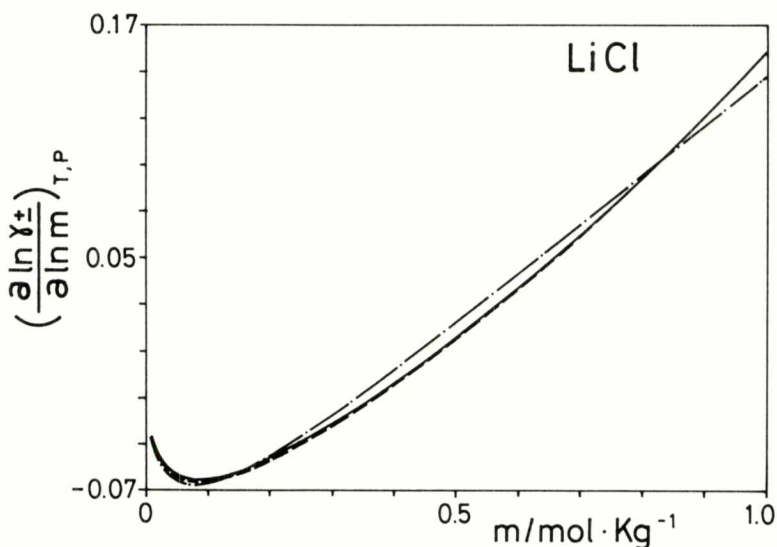


Fig. 6. Variació de  $\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m}\right)_{T,P}$  respecte a la concentració per al LiCl, calculada mitjançant el mètode de l'equació de compressibilitat. (-.-.-) corba experimental, (-----) corba teòrica model  $\epsilon = ct$ , (—) corba teòrica model  $\epsilon = \epsilon(\rho)$ .

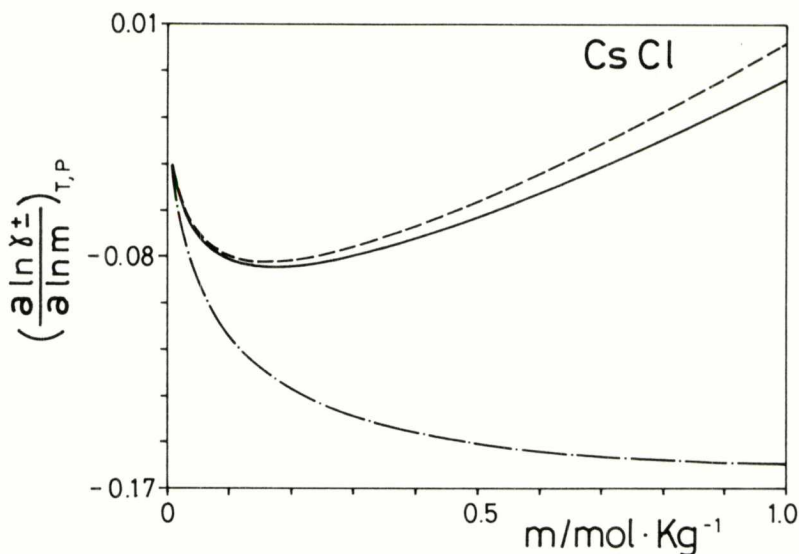


Fig. 7. Variació de  $\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m}\right)_{T,P}$  respecte a la concentració per al CsCl, calculada mitjançant el mètode de l'equació de compressibilitat. (-.-.-) corba experimental, (-----) corba teòrica model  $\epsilon = ct$ , (—) corba teòrica model  $\epsilon = \epsilon(\rho)$ .

## BIBLIOGRAFIA

- ADELMAN, S.A.: *J. Chem. Phys.*, 64, 724 (1976).
- BEN-NAIM, A.: *Water and Aqueous Solutions*, Plenum Press, Nova York i Londres (1974).
- CANALES, M.: Tesi de Llicenciatura, Departament de Termologia, Facultat de Física, Universitat de Barcelona (1985).
- ENDERBY, J.E. i NEILSON, G.W.: *Rep. Prog. Phys.*, 44, 593 (1981).
- EYRING, H., HENDERSON, D.; STOVER, B.J. i EYRING, E. M.: *Statistical Mechanics and Dynamics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Nova York i Londres (1982).
- FRIEDMAN, H.L. (1977A): *Disc. Faraday Soc.*, 64, 7 (1977).
- FRIEDMAN, H.L. (1977B): "Electrolyte Solutions at Equilibrium" dins *Statistical Mechanics, Part A: Equilibrium Techniques*, Berne, B.J. (Editor), Plenum Press, Nova York i Londres (1977).
- GÓMEZ ESTÉVEZ, J.L. (1983): Tesi Doctoral, Departament de Termologia, Facultat de Física, Universitat de Barcelona.
- HAMER, W.J.: WU, YUNG-CHI: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 1047 (1972).
- HARNED, H.S.; OWEN, B.B.: *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, Reinhold Publishing Corporation, Nova York (1943).
- HILL, T.L.: *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, Nova York (1956).
- HILL, T.L.: *Introducción a la Termodinámica Estadística*, Paraninfo, Madrid (1970).
- KIRKWOOD, J.G.; BUFF, F.P.: *J. Chem. Phys.*, 19, 774 (1951).
- McQUARRIE, D.A.: *Statistical Mechanics*, Harper & Row, Nova York (1976).
- OUTHWAITE, C.W.: dins *Statistical Mechanics*, vol. 2, Singer K. (Editor), The Chemical Society, Londres (1975).
- PAILTHORPE, B.A.; MITCHELL, D.J.; NIMHAM, B.W.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 80, 115 (1984).
- PITZER, K.S.: *Acc. Chem. Research*, 10, 371 (1977).
- POIRIER, J.C.: *J. Chem. Phys.*, 21, 965 (1952).