

2. DISOLUZIO IDEALAK ETA ERREALAK

Disoluzio idealak eta errealak. Magnitude molar partzialak. Gas errearen iheskortasuna. Aktibitate koefizienteak. Henry-ren legea. Elektrolitoen disoluzioak. Debye-Hückel-en muga legea.

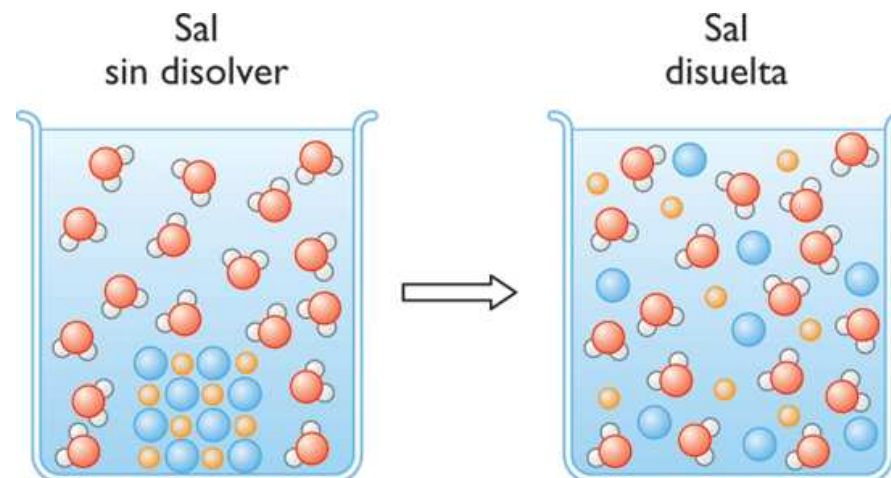
- **Magnitude Molar Partzialak**
- **Nahaste Magnitude Termodinamikoak**
 - Zehazpen Esperimentala
- **Disoluzio Idealak**
 - Raoult Legea
- **Disoluzio Idealki Diluituak**
 - Henry Legea
- **Disoluzio Errealak**
 - Aktibitate eta Aktibitate Koefizientea
- **Elektrolitoak**
 - Debye-Huckel Teoria



Gasak – Baldintza idealak non ez elkarrekintzak ($PV = nRT$)
Hau abiapuntu gas errealak aztertzeke (desbideratzeak idealtasunetik)

Disoluzio Errealen portaera aztertzeke desbideratzeak **idealtasunetik**:

- ✓ Disoluzio Idealak – osagai guztien propietateak oso antzekoak (ez elkarrekintza berririk nahastean)
- ✓ Disoluzio Idealki Diluituak – osagaien propietateak desberdinak dira baina sisteman diluituetan mugan daude.



Disoluzioa – nahaste homogeneoa, hau da, osagai bat baino gehiago duen fase bakarreko sistema

Unitateak:

Frakzio molarra, x_i

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{Tot}}}$$

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad 2 \text{ osagai}; 1 = x_A + x_B$$

Molaritatea, M (mol/l)

$$M_i = \frac{n_i}{L \text{ disolución}}$$

Molalitatea, m (mol/kg)

$$m_i = \frac{n_i}{\text{kg disolvente}}$$



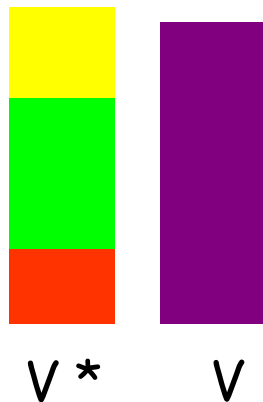
T-rekin ez da aldatzen

➤ Magnitude Molar Partzialak

50 mL ur + 50 mL ur = 100 mL ur

50 mL ur + 50 mL etanol = 96.5 mL disoluzio

Bolumenak ez dira hedakorrak (inguruan dauden molekulen arabera)



- Osagai puruen arteko elkarrekintza ezberdinak
- Molekulen kokapena ezberdina osagai puruetan

Bolumen molar partziala - bolumen aldaketa i mol bat gehitzean disoluzio bolumen handi bati (aldatzen da konposizioarekin)

Osagai puruak – V^*

Nahastu gabe $\rightarrow V^* = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \bar{V}_2^* + \dots + n_i \bar{V}_i^*$

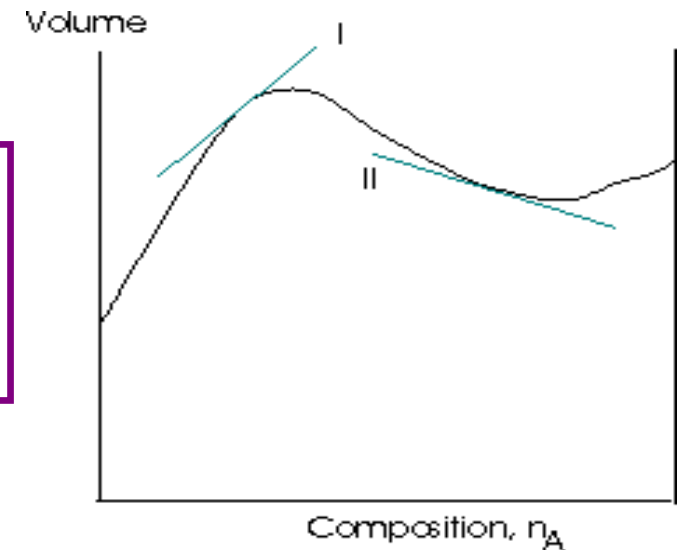
$$V^* = \sum n_i \bar{V}_i^*$$

Nahastu ondoren $\rightarrow V \neq V^* \quad V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \dots + n_i \bar{V}_i$

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

i osagaiaren Bolumen
Molar Partziala disoluzioan.

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



$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i$$

Edozein propietate estentsiborako (U, G, H, S,...) magnitude molar partziala intentsiboa definitu ahal da.

$$\overline{X} = \frac{X}{n} \longrightarrow \overline{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \Rightarrow X = n_1 \overline{X}_1 + n_2 \overline{X}_2 + \dots \Rightarrow X = \sum_i n_i \overline{X}_i$$

$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$	$H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$
$U = U(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$	$S = S(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$
$A = A(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$	$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$

$$\overline{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\overline{A}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\overline{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \\ \bar{G}_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \end{aligned} \right\}$$

$$\bar{G}_i = \mu_i$$

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

Gibbs-Duhem

Orekan; $T, P = \text{kte}$
 $\rightarrow \sum n_i \mu_i = 0$

$$\bar{G}_i = \mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i$$

Potentzial Kimikoa da Termodinamikoaren oinarritzko propietatea:

- oreka kimikoa zehazten du ($\sum \nu_i \mu_i = 0$)
- fase oreka zehazten du ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$)
- disoluzioaren gainontzeko propietate molar partzialak eta termodinamikoak lor daitezke

➤ Nahaste Magnitude Termodinamikoak

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_{\text{nahas}} &= V - V^* \\ \Delta H_{\text{nahas}} &= H - H^* \\ \Delta G_{\text{nahas}} &= G - G^* \\ \Delta S_{\text{nahas}} &= S - S^* \end{aligned} \right\} \text{Osagaiak nahastean (T eta P = kte)}$$

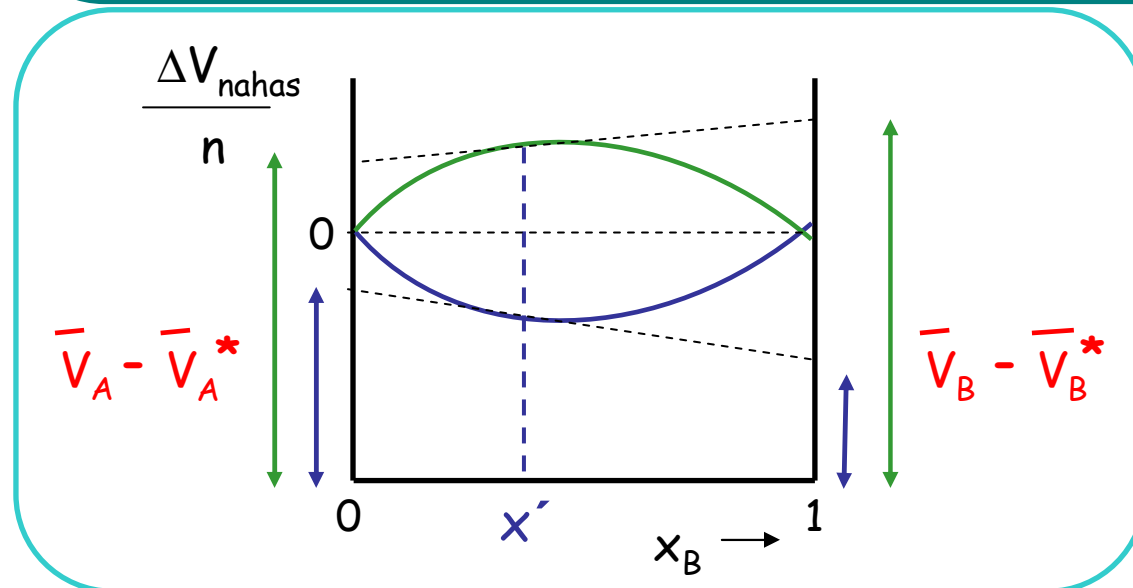
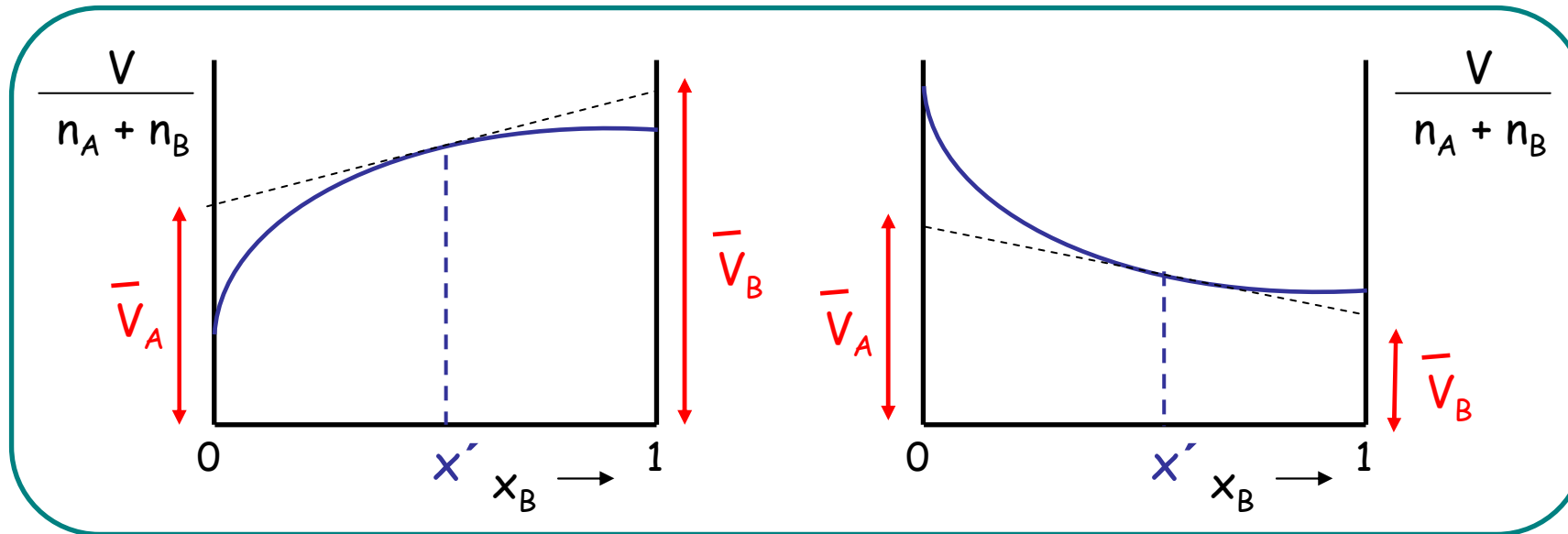
$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{nahas}}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \Delta V_{\text{nahas}} \quad \leftarrow \Delta G_{\text{nahas}} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{nahas}}}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\Delta S_{\text{nahas}}$$

Informazioa molekulen arteko elkarrekintzei buruz osagaiak nahastean, osagai puruekin aldarrikatuz:

- $\Delta H_{\text{nahas}} < 0$ (elkarrekintza sendoak) edo > 0 (ahulak)
- ΔS_{nahas} beti > 0 (nahastean desordena areagotzen da)
- Nahiz eta elkarrekintzak berdinak izan ΔS_{nahas} eta ΔG_{nahas} beti $\neq 0$

• Zehazpen Esperimentala

Bolumen Molarra (**EKF** - piknometroa)



❖ Elkarrekzio aldaratzaileak

$$\Delta V_{nahas} > 0$$

❖ Elkarrekzio erakargarriak

$$\Delta V_{nahas} < 0$$

➤ Disoluzio Idealak

Gas idealen nahasketa: molekulen arteko elkarrekintzarik ez

Substantzia kantitate batentzat ($T = \text{kte}$):

$$dG = VdP \xrightarrow{1\text{mol}} \int_{P^0}^P d\bar{G} = \int_{P^0}^P \bar{V}dP$$

Baldintza estandarrak:

Gas $\rightarrow P_{\text{gas}} = P^\circ = 1 \text{ bar}$

Disoluzio $\rightarrow c_{\text{solutu}} = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Likido, solido \rightarrow beti egoera estandarrean

$$\bar{G}(T, P) = \bar{G}^0(T) + \int_{P^0}^P \bar{V}dP \xrightarrow{\bar{G}=\mu} \mu(T, P) = \mu^0(T) + \int_{P^0}^P \bar{V}dP$$

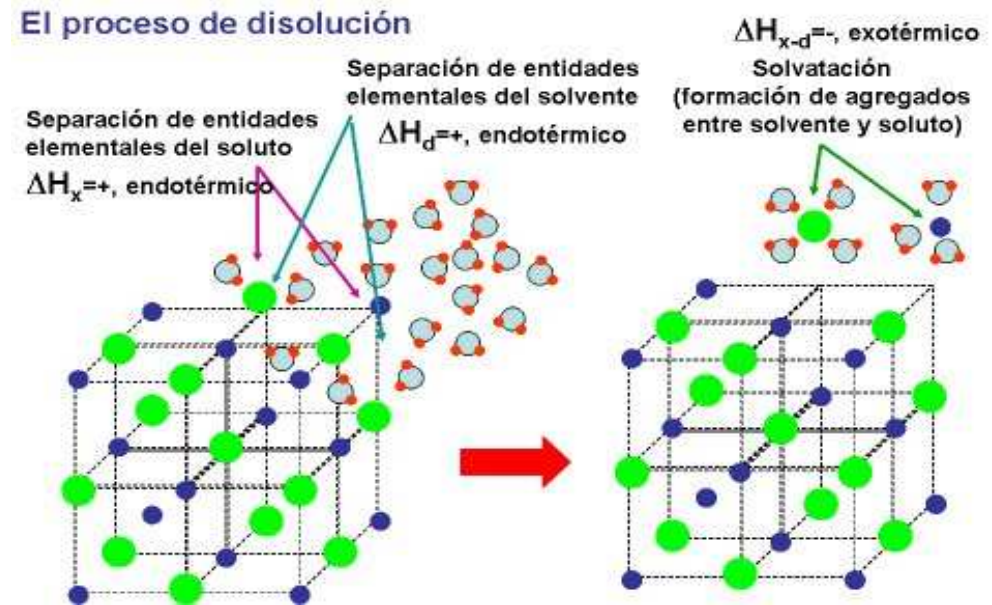
Gas Ideal Purua: ($PV = n RT \Rightarrow \bar{V} = RT/P$)

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + \int_{P^0}^P \frac{RT}{P}dP \xrightarrow{T=\text{kte}} \mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Berdina gas-nahasketetan

Disoluzio Ideala - Espezie desberdinetako molekulak oso antzekoak dira disoluzioan eta horregatik osagai baten molekulak besteenak ordezkari daitezke disoluzioaren egitura espaziala edo molekulen arteko elkarrekintzaren energia aldatu gabe.

Adib.: bentzeno – tolueno
(osagaien forma eta tamaina molekularra antzekoa)



$$\left. \begin{array}{l} \Delta U_{\text{nahas}} = 0 \\ \Delta V_{\text{nahas}} = 0 \\ \Delta H_{\text{nahas}} = 0 \\ \Delta S_{\text{nahas}} \neq 0 \end{array} \right\}$$



A eta B osagaiak antzekoak
T eta P = kte
 $\Delta S_{\text{nahas}} \propto \text{probabilitatea}$

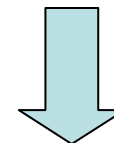
$$\Delta G_{\text{nahas}} = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$\Delta G_{\text{nahas}} = G - G^* = \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^*$$

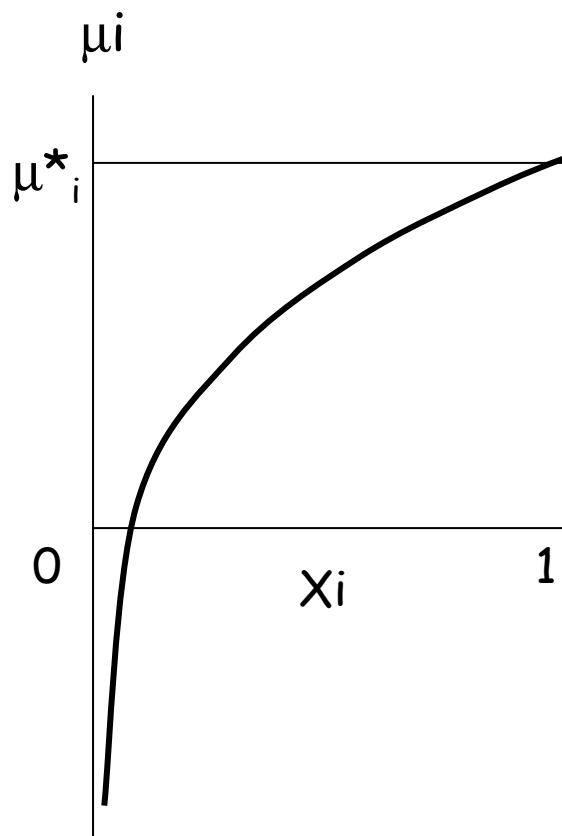
Disoluzio ideal
batentzat:

$$\Delta G_{\text{nahas}} = \sum n_i RT \ln x_i$$

$$\sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^* + RT \ln x_i)$$



$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$



Disoluzio idealaren definizio termodinamikoa

Disoluzio bat ideala da, disoluzioaren osagai bakoitzaren potentzial kimikoak aurreko ekuazioa betetzen dutenean, disoluzioaren konposizio guztientzat, P eta T tarte batean.

Desberdinak izanik, osagaiak gero eta antzekoagoak direlako muga

$$X_i \rightarrow 0 \quad \mu_i \rightarrow \mu_i^*$$

• Disoluzio Idealen Termodinamika: Raoult Legea

Egoera estandarra = osagai purua $\rightarrow \mu_i^0 = \mu_i^*(T,P)$

Nahasketa kantitate guztiak lortu ahal dira μ -tik abiatuz: $\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$

$$\Delta G_{\text{nahas}} = G - G^* = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^* = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad \begin{matrix} 0 < x_i < 1 \\ \Delta G_{\text{nahas}} < 0 \end{matrix}$$

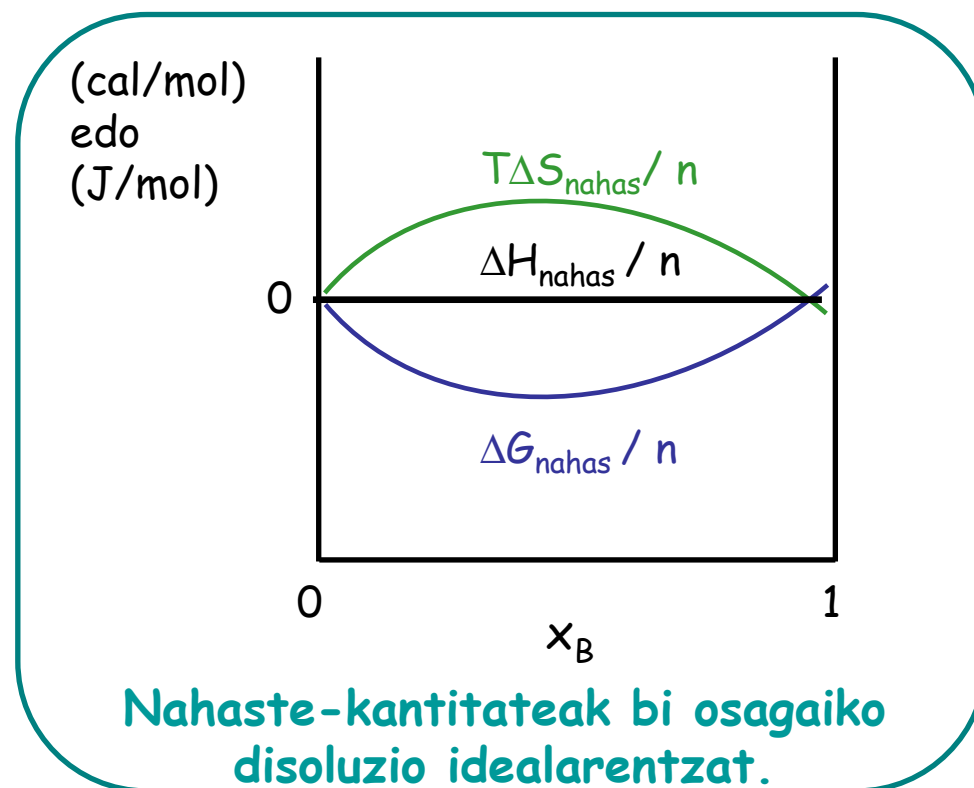
$$\Delta H_{\text{nahas}} = \Delta G_{\text{nahas}} + T \Delta S_{\text{nahas}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{nahas}} = \Delta H_{\text{nahas}} - P \Delta V_{\text{nahas}} = 0$$

$$\Delta V_{\text{nahas}} = \left(\frac{\partial G_{\text{nahas}}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = 0$$

$$\Delta S_{\text{nahas}} = - \left(\frac{\partial G_{\text{nahas}}}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - R \sum_i n_i \ln x_i$$

$0 < x_i < 1 \longrightarrow \Delta S_{\text{nahas}} > 0$

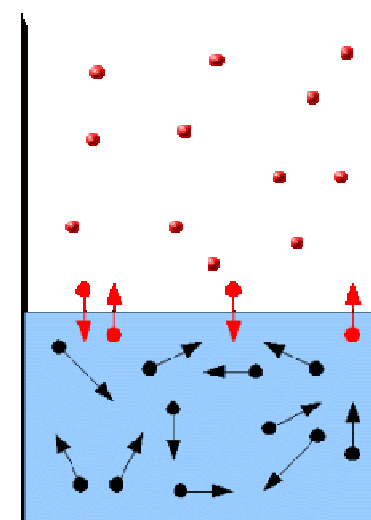
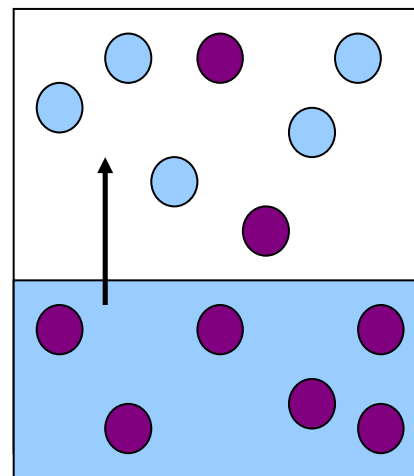


- Bapore Presioa

Disoluzio ideala oreka termodinamikoan:
disoluzioko osagaien kantitate bat gas fasean (2 fase)

$x_{1,b}, x_{2,b}$
 (y_1, y_2)

x_1, x_2



- Baporea – gas idealen nahasketa

$$\mu_{i,b} = \mu_{i,b}^0 + RT \ln (P_i/P^0)$$

- Disoluzio ideala

$$\mu_i = \mu_i^* (T, P) + RT \ln x_i$$

- Fase oreka baldintza

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,b}$$

$$\mu_i^* (T, P) + RT \ln x_i = \mu_{i,b}^0 (T) + RT \ln (P_i/P^0)$$

$$P_i = x_i P_i^*$$

Raoult legea

Dalton legea – $P_i = y_i P$

$$y_i P = x_i P_i^*$$

2 osagaiak:

$$P_T = x_A P_A^* + x_B P_B^*$$

$$1 = x_A + x_B$$

$$P_T = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

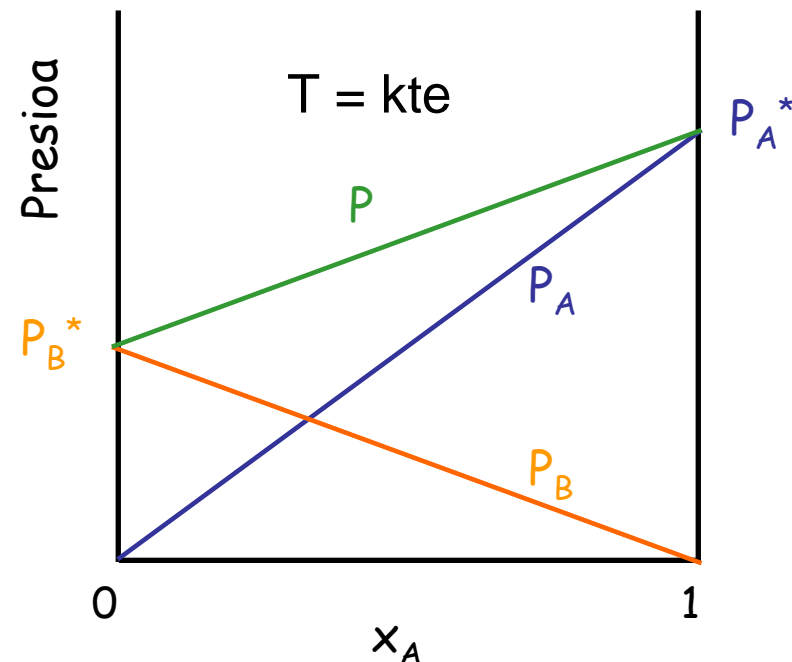
$P_i \equiv i$ –ren presio partziala disoluzioarekin orekan dagoen baporean, T-tan

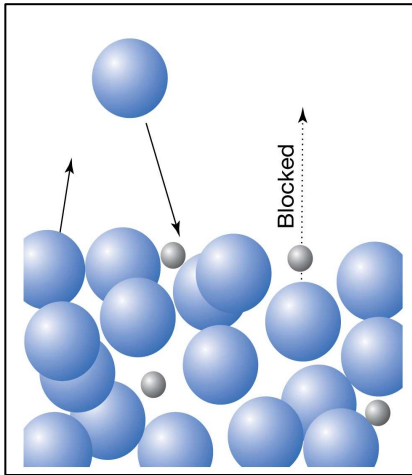
$x_i \equiv i$ -ren frakzio molarra disoluzioan

$P_i^* \equiv$ likido puruaren bapore-presioa, T-tan

$y_i \equiv i$ -ren frakzio molarra baporean

Disoluzio idealetan i osagaia bere baporearekin orekan dagoenean, i-ren presio partziala eta gas fasean eta disoluzioan dituen frakzio molarrek proportzionalak dira.





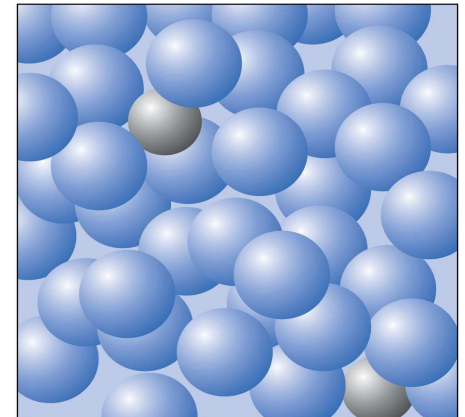
Raoult-en legearen interpretazio molekularra:

Solutuak zailagoa egiten du disolbatzailearen molekulak baporerantz joatea, baina ez haien itzulua.

➤ Disoluzio Idealki Diluituak

Disolbatzailearen frakzio molarra 1 balioaren inguruan dagoenean, soluto-molekulek disolbatzaile-molekulekin baino ez dute interakzionatzen, solutuak oso diluituta baitaude.

Disolbatzailea (D) eta solutua (i) bereiztuta tratatzen da:

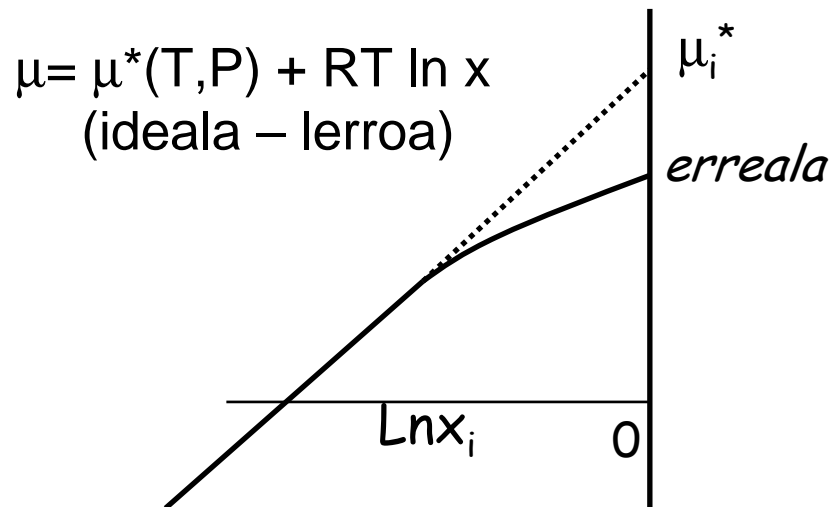


- Solutua (ez ideala, ez Raoult) --- $\mu_i = RT \ln x_i + f(T,P)$

$$x_D \sim 1, T \text{ eta } P = \text{kte}$$

- Disolbatzailea (purua eta ideala, Raoult) ---- $\mu_D = \mu_D^*(T,P) + RT \ln x_D$

- **Disolbatzailea**



Disolbatzailearen egoera estandarra purua bezala

$$\mu_D^0 = \mu_D^*(T,P)$$

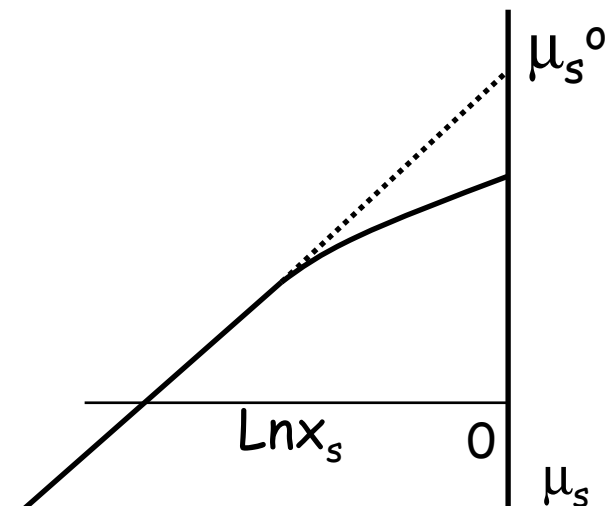
$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln x_D$$

- **Solutua**

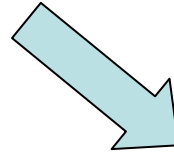
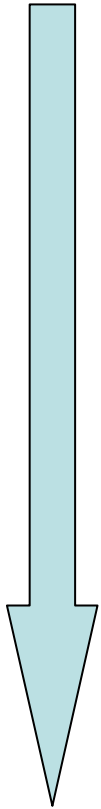
$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln x_s$$

Solutuaren egoera estandarra ez da purua (diluitua dagoelako).

Egoera estandarra itxurazko egoera da non $x_s \rightarrow 1$ eta disoluzio idealki diluituen definizioa betetzen da (lerroaren estrapolazioa)



Disoluzio ideala \neq Disoluzio Idealki Diluitua



Solutua

(ez ideala, ez Raoult)

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

Disolbatzailea

(ideala bezala, Raoult)

$$\mu_D = \mu_D^* + RT \ln x_D$$

- ✓ Bakarrik egoera oso diluituetan ($x_s \rightarrow 0$)
- ✓ Ia edozein disoluzioa idealki diluitua izan ahal da

$$\mu_i = \mu_i^* (T, P) + RT \ln x_i$$

- ✓ x_i guztietan
- ✓ Solutua eta disolbatzailea antzekoak
- ✓ Raoult legea

• Henry Legea

- *Bapore Presioa*

Disoluzio idealki diluitua bere baporearekin orekan dago, eta P_i da i osagaiaren presio partziala baporean, P presio totala izanik.

• Disolbatzailea

Raoult-en legea (ideala) betetzen du

$$P_D = P_D^* x_D$$

• Solutua

Baporea \equiv gas idealen nahasketa

$$\mu_{i,b} = \mu_{i,b}^o(T) + RT \ln (P_i/P^o)$$

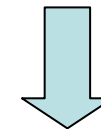
Disoluzioa

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^o + RT \ln x_i$$

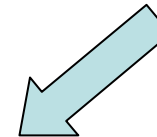
Orekan,

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,b}$$

$$P_i / x_{i,l} P^o = \exp((\mu_{i,l}^o - \mu_{i,b}^o)/RT)$$



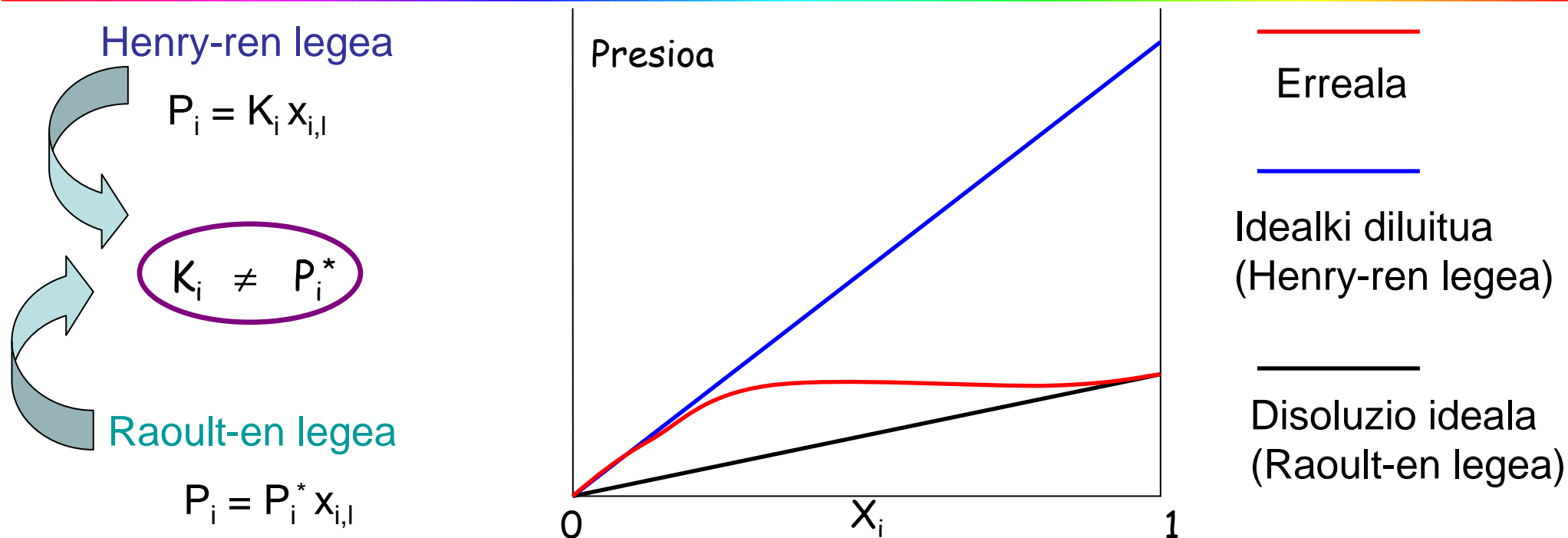
$$K_i(T, P) = P^o \exp((\mu_{i,l}^o - \mu_{i,b}^o)/RT)$$



$= i, \neq$ disolbatzaileak, $K_i \neq$

$$P_i = K_i x_{i,l}$$

Henry-ren legea



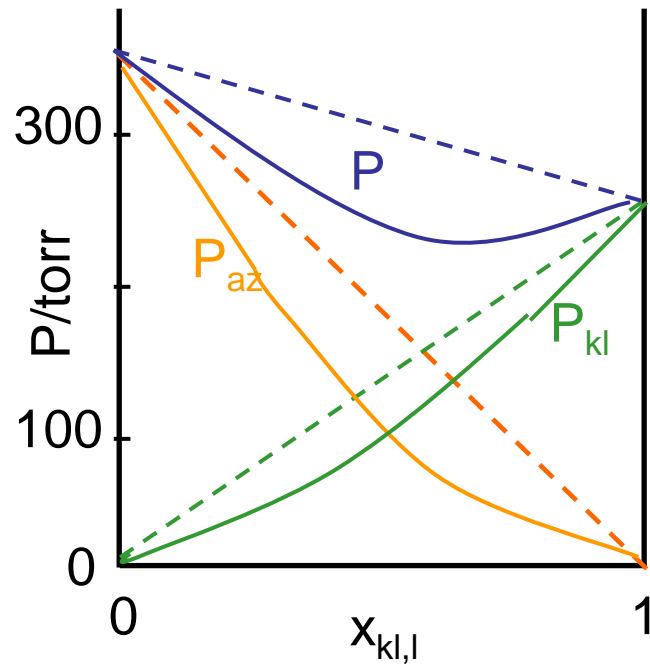
Disoluzio idealki diluitua: i solutuaren molekulak i sustantzia puruan luketen inguru desberdin batean daude.

Disoluzio ideala: i solutuaren molekulak, i sustantzia puruan luketen inguru antzeko batean daude.

Disoluzio idealki diluituen; Disolbatzailea (Raoult) – Solutua (Henry)

Elektrolitodunak ez diren disoluzio guztiek, oso diluituak direnean, disoluzio idealki diluituen jarrera izaten dute.

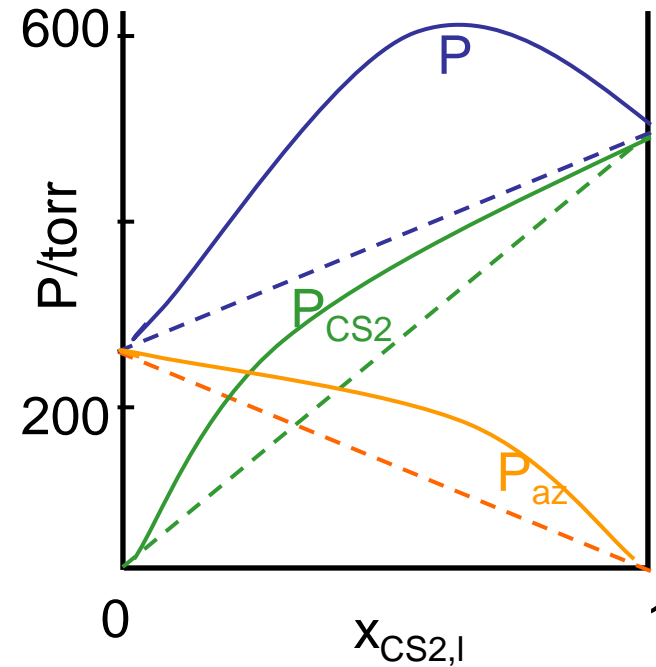
Aski diluituak ez direnak , Raoult ($\Delta H_{\text{nahas}} = 0$) eta Henry-ren legeekiko desbideratzeak



azetona-kloroformo disoluzio
baten presioa, 35 °C.

Raoult-en legearekiko
desbideratze negatiboak

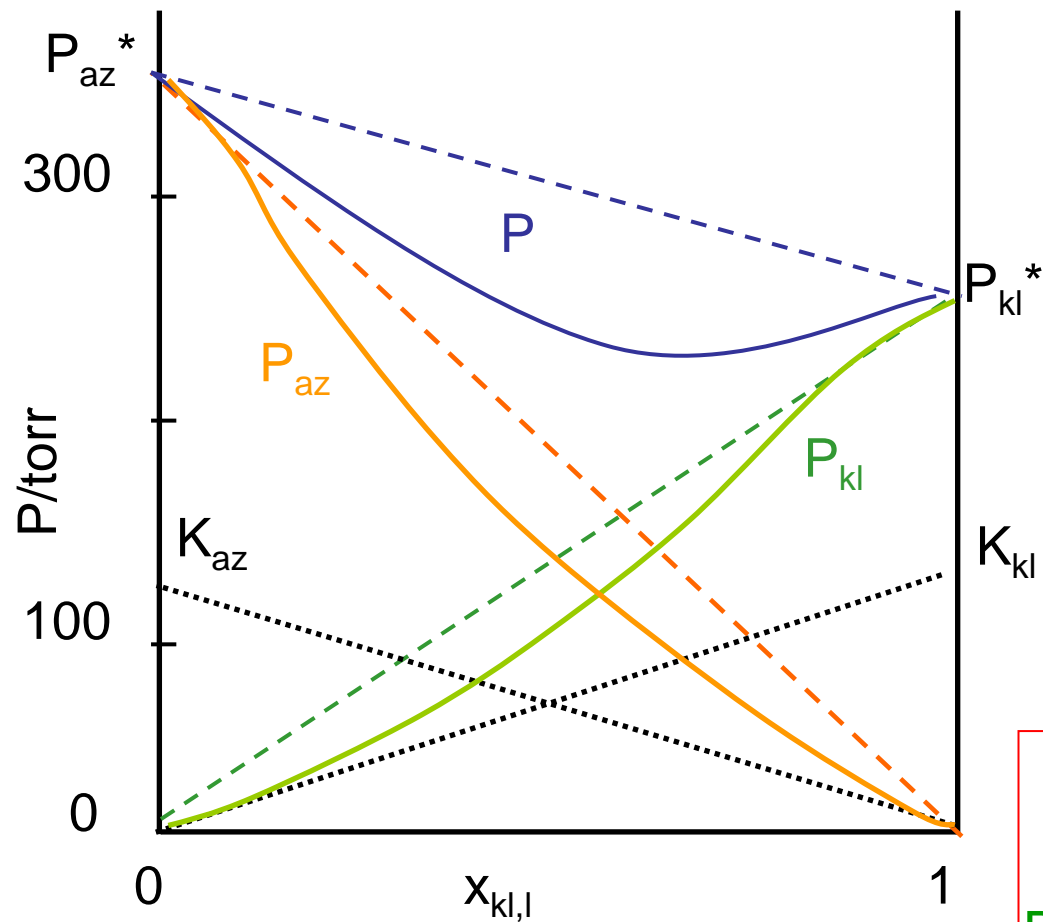
$$\Delta H_{\text{nahas}} < 0$$



azetona-CS₂ disoluzio baten
presioa, 35 °C.

Raoult-en legearekiko
desbideratze positiboak

$$\Delta H_{\text{nahas}} > 0$$



azetona-kloroformo disoluzio
baten presioa, 35 °C.

$$x_{kl,l} \rightarrow 1$$

Disoluzio idealki diluitua:

Solutua $\Rightarrow P_{AZ} = K_{AZ} x_{AZ}$ Henry bete

Disolbatzailea $\Rightarrow P_{KI} = P_{KI}^* x_{KI}$ Raoult bete

$$x_{kl,l} \rightarrow 0$$

Disoluzio idealki diluitua:

Solutua $\Rightarrow P_{KI} = K_{KI} x_{KI}$ Henry bete

Disolbatzailea $\Rightarrow P_{AZ} = P_{AZ}^* x_{AZ}$ Raoult bete

➤ Disoluzio Errealak

- Gasak {
- Gas idealaren eredua (elkarrekintzarik ez)
 - Erreferentzia honetatik, desbideratzeak gas errealak aztertzeke

Antzeko jokabidea disoluzio errealak aztertzeke
(desbideratzeak ereduetatik):

✓ **Idealak** – osagaien propietateak oso antzekoak (**Raoult**)

Raoult-en legea

$$P_i = P_i^* x_{i,l}$$

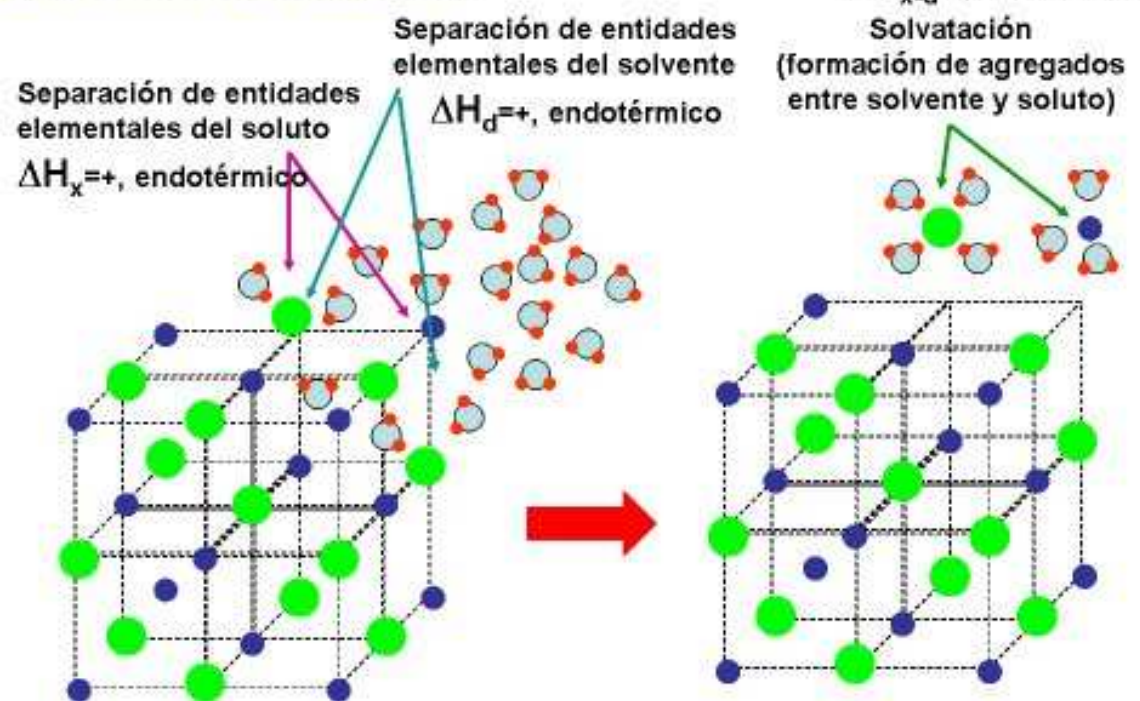
✓ **Idealki diluituak** – disoluzio oso diluituaren mugan (**Raoult eta Henry**)

Henry-ren legea

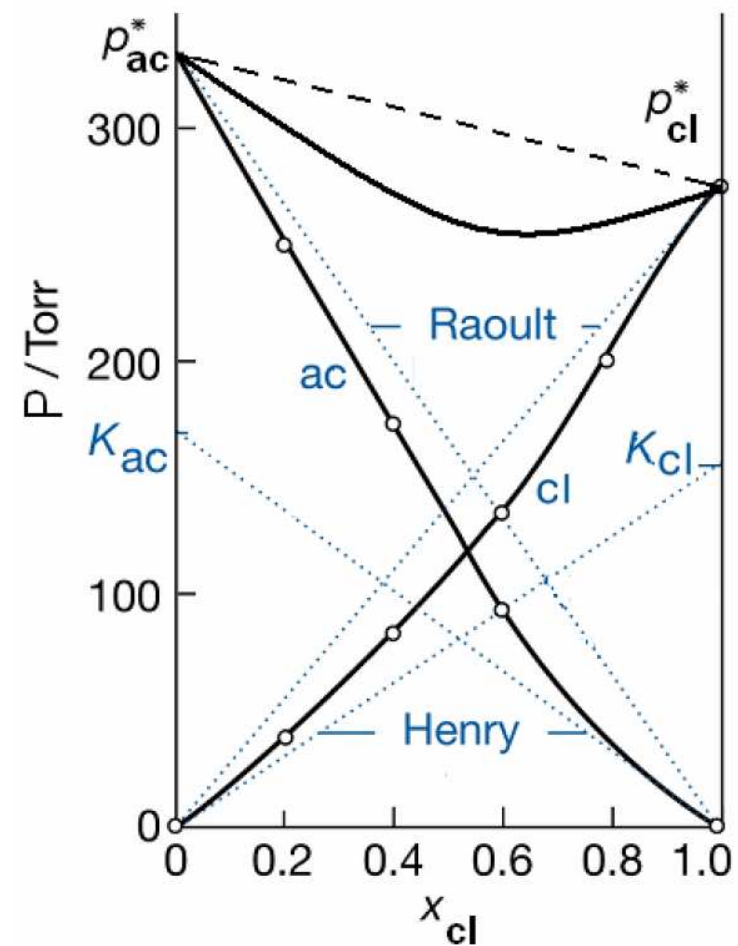
$$P_i = K_i x_{i,l}$$

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

El proceso de disolución

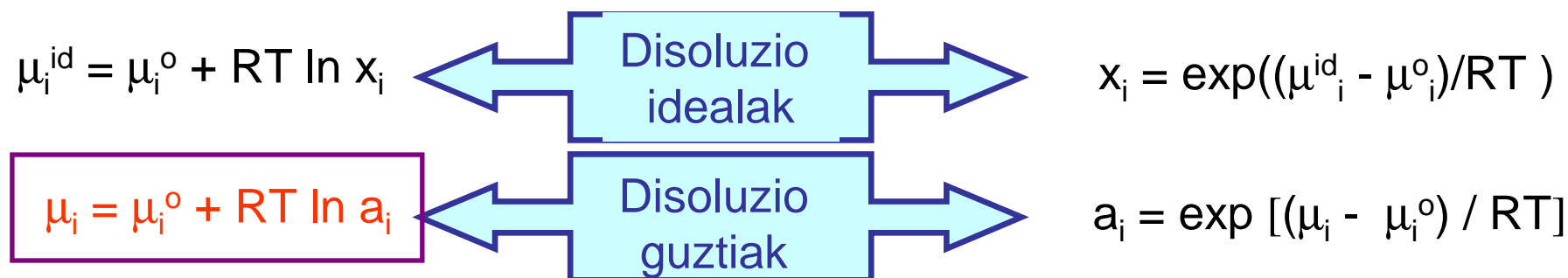


Acetona + cloroformo



• Aktibitate eta Aktibitate Koefizientea

Disoluzio Errealak - ez du betetzen disoluzio idealen ezta idealki diluituen ekuazioak
Abiapuntu edo erreferentzia disoluzio idealak edo idealki diluituak



Aktibitatea – a_i (elektrolitoetan izan ezik)

- i osagaia egoera estandarrean $\rightarrow a_i = 1$
- disoluzio ideala $a_i = x_i$

Errealak eta ideala konparatuz:

$$\mu_i - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln (a_i / x_i)$$

$$\frac{a_i}{x_i} = \gamma_i$$

**Aktibitate-
koefizientea**

γ - jarrera ideala edo idealki diluituarekiko
desberdintasuna

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Disoluzio idealak, $\gamma_i = 1$.

Disoluzio errealak,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\gamma_i, a_i = f(T, P, x_1, x_2, \dots)$$

Egoera estandarra definitzeko hitzarmen ezberdinak oinarrituta eredu idealetan:

Disoluzio idealak

- Osagaien propietateen arteko desberdintasun oso txikiak
- Osagai guztiek **Raoult-en legea** betetzen dute

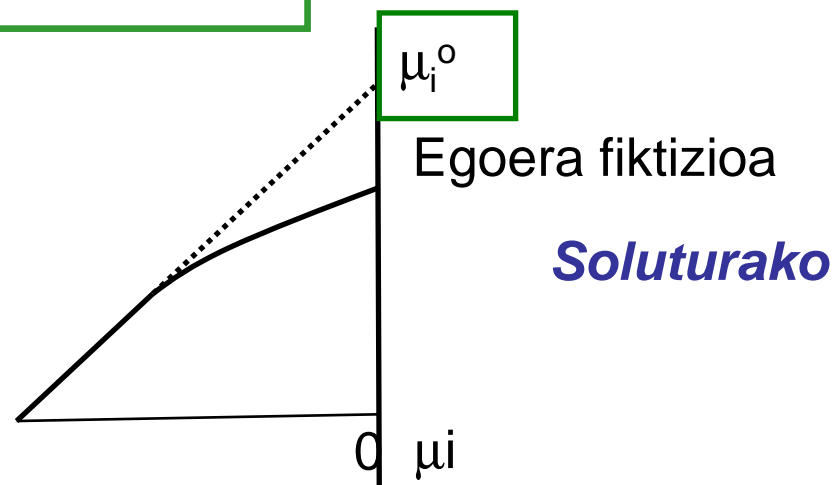
$$\mu_i^\circ = \mu_i^* (T, P)$$

Disoluzio idealki diluituak

- Disoluzio oso diluituaren muga
- **Disolbatzaileak Raoult-en legea** betetzen du eta **solutuak Henry**

$$\mu_i^\circ = \mu_i^* (T, P)$$

Disolbatzailerako



I Hitzarmen

Nahastetan non osagaien konposizioa tarte zabalean aldatu ahal dira.

Erreferentzia eredua → Disoluzioa idealak (Raoult)

$$\mu_{i,i}^o = \mu_i^* (T, P)$$



$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

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

γ - desbideratze disoluzio idealetik ($\gamma \rightarrow 1$ - $x \rightarrow 1$, purua)

II Hitzarmen

Disoluzioa non disolbatzailea eta solutua dago.

Erreferentzia eredua → Disoluzioa idealki diluitua:

- Disolbatzailea (Raoult)

- Solutua (Henry)

❖ Disolbatzailerako $\mu_{i,i}^o = \mu_i^* (T, P)$ $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$

$$x_D \rightarrow 1, a_D \rightarrow x_D, \gamma_D \rightarrow 1$$

❖ Solutuetarako

$$\mu_i^o : \text{Egoera fiktizio } (x_i \rightarrow 1)$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\gamma_S \rightarrow 1, \quad x_D \rightarrow 1 \quad \text{denean (oso diluitua)}$$

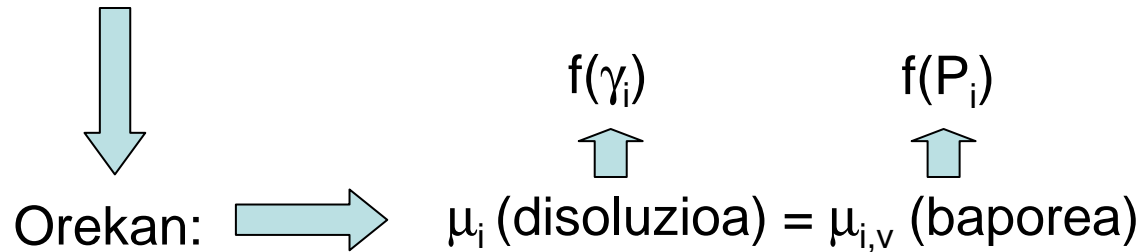
γ - desbideratze disoluzio idealki diluitutik

- Aktibitatea eta Aktibitate Koefizienteen Determinazioa

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$$



Fase-orekako datuak \rightarrow Presio-bapore neurketak



Solutu ez-hegazkorak izan ezik

I Hitzarmen (erreferentzia disoluzio ideala – Raoult)

$$P_i^{\text{id}} = x_{i,l} P_i^* \rightarrow P_i = a_{i,l} P_i^* \rightarrow$$

$$\left. \begin{array}{l} a_{l,i} = \gamma_{l,i} x_{i,l} \\ P_i = x_{i,b} P_{\text{totala}} \end{array} \right\} \gamma_{l,i} = \frac{a_{l,i}}{x_{i,l}} = \frac{P_i}{x_i P_i^*}$$

$$\gamma_{l,i} = \frac{y_i}{x_{i,l}} \frac{P_{\text{totala}}}{P_i^*}$$

$$a_{l,i} = \frac{P_i}{P_i^*}$$

II Hitzarmen (erreferentzia disoluzio idealki diluitua – Henry)

- Disolbatzailea (Raoult)

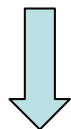
$$P_D = a_{II,D} P_D^* = \gamma_{II,D} x_D P_D^*$$

- Solutua (Henry)

$$P_i = K_i a_{II,i} = K_i \gamma_{II,i} x_i$$

K_i - neurketak disoluzio oso diluituetan ($\gamma_{II,i} = 1$) eta estrapolazioz

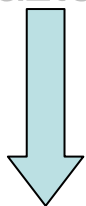
Orokorrean:



disoluzioaren bapore-
presioa neurtuz

+

bapore eta likidoa
aztertuz (y_i eta x_i)



- Convenio simétrico

$$P_i^V(\text{real}) = a_i(\text{I}) P_i^{V*}$$

$$a_i(\text{I}) = \frac{P_i^V(\text{real})}{P_i^{V*}}$$

$$\gamma_i(\text{I}) = \frac{P_i^V(\text{real})}{P_i^V(\text{ideal})}$$

- Convenio asimétrico

$$\text{Solutos: } P_i^V(\text{real}) = a_i(\text{II}) K_i$$

$$\text{Disolvente: } P_A^V(\text{real}) = a_A(\text{II}) P_A^{V*}$$

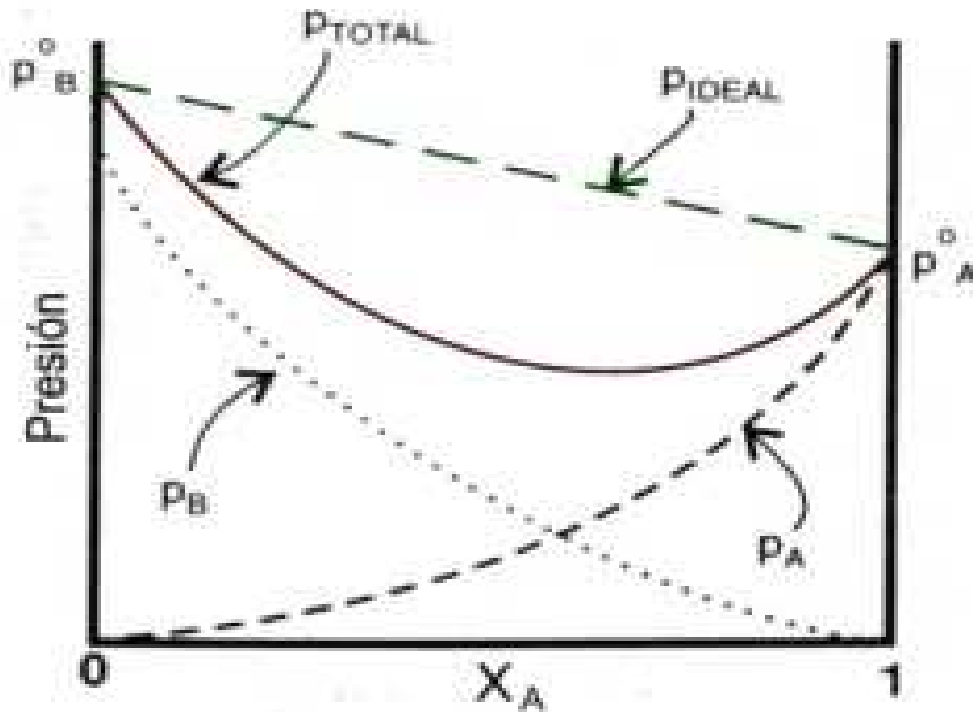
$$\text{Solutos: } a_i(\text{II}) = \frac{P_i^V(\text{real})}{K_i}$$

$$\text{Disolvente: } a_A(\text{II}) = \frac{P_A^V(\text{real})}{P_A^{V*}}$$

$$\text{Solutos: } \gamma_i(\text{II}) = \frac{P_i^V(\text{real})}{P_i^V(\text{diluida ideal})}$$

$$\text{Disolvente: } \gamma_A(\text{II}) = \frac{P_A^V(\text{real})}{P_A^V(\text{ideal})}$$

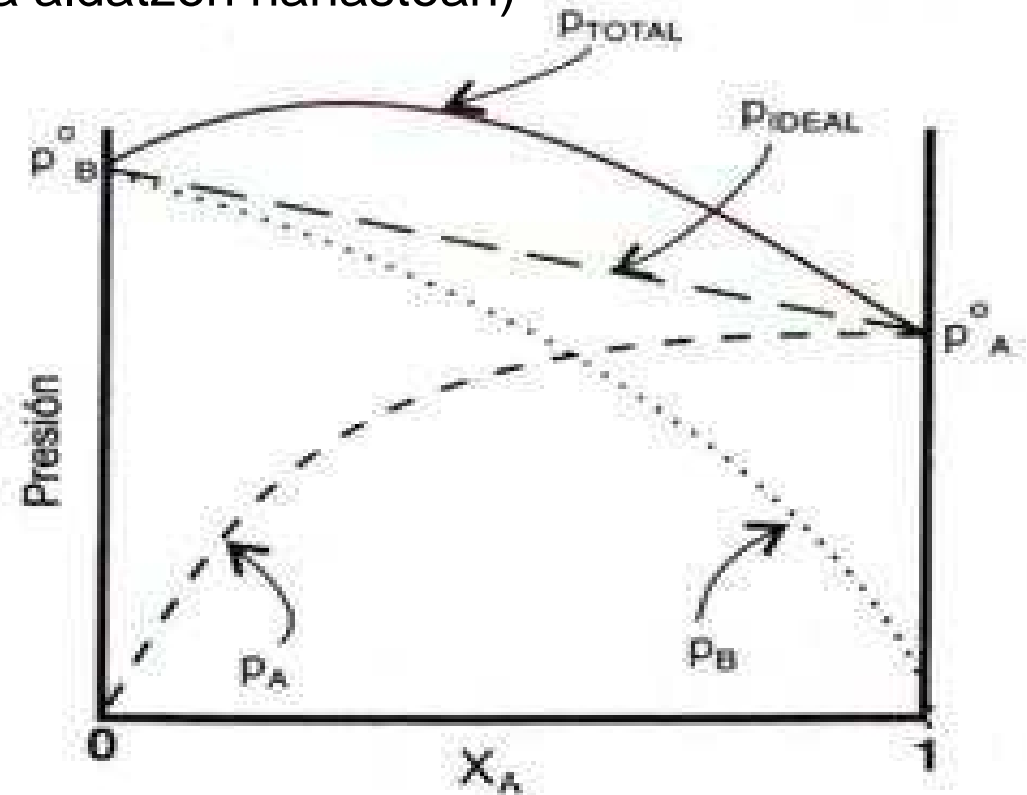
Ideala – $\Delta H_{\text{nahas}} = 0$ (elkarrekintzak ez dira aldatzen nahastean)



Desbideratze negatiboak

A-B elkarrekintzak $>$ A-A eta B-B

$$\Delta H_{\text{nahas}} < 0$$



Desbideratze positiboak

A-B elkarrekintzak $<$ A-A eta B-B

$$\Delta H_{\text{nahas}} > 0$$

- Gibbs-Duhem Ekuazioa

Solutua ez-hegazkor denean ezin da γ determinatu bapore P-ren bidez

$$\sum_i n_i d\mu_i + S dT - V dP = 0 \xrightarrow{\text{T eta P kte.}} \sum_i n_i d\mu_i = 0 = \sum_i n_i d\bar{G}_i$$

Gibbs-Duhem

Edozein magnitude molar partziala,

$$\sum_i n_i d\bar{X}_i = 0$$

Solutuaren γ kalkulatu ahal da Gibbs-Duhem ekuazioa erabiliz eta bigarren hitzarmena kontuan hartuz:

$$\ln \gamma_{II,i,2} = - \int_1^2 \frac{x_A}{1-x_A} d\ln \gamma_{II,D}$$

1 egoera \equiv A disolbatzaile purua ($x_D = 1$)
 $\gamma_{II,D}$ – bapore presioetatik (hegazkorra)

Kontuz: Aztertu ditugu ekuazio guztiak egia solutua elektrolitoa ez bada

Aktibitate koefizientea ere beste eskaletan (m edo M), baina balioak desberdinak dira eta egoera estandarrek ere bai:

Erreferentzia egoera estandarra:

μ_i^0 = sustantzia purua $\rightarrow x_i = 1$

$\mu_i^0(M)$ eta $\mu_i^0(m)$ 1 denean (idealki diluitua)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1) \quad \mu_i = \mu_i^{0(c)} + RT \ln \gamma_i^{(c)} c_i \quad (3)$$

$$\mu_i = \mu_i^{0(m)} + RT \ln \gamma_i^{(m)} m_i \quad (2)$$

$$\gamma_i \neq \gamma_i^{(m)} \neq \gamma_i^{(c)}$$

- Gaindikin Funtzioak

Osagai likidoen disoluzioetan desbideratze jarrera errealak eta idealen artean neurtzeko propietate termodinamikoetan

$$\Delta G^E = \Delta G_{\text{nahas}} - \Delta G_{\text{nahas}}^{\text{id}} \Rightarrow \left. \begin{aligned} G &= \sum n_i \mu_i = \sum n_i (\mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i) \\ G^{\text{id}} &= \sum n_i \mu_i = \sum n_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) \end{aligned} \right\} G^E = RT \sum n_i \ln \gamma_i$$

$$\Delta S^E = \Delta S_{\text{nahas}} - \Delta S_{\text{nahas}}^{\text{id}}$$

$$\Delta H^E = \Delta H_{\text{nahas}} - \Delta H_{\text{nahas}}^{\text{id}} \Rightarrow \Delta H^E = \Delta H_{\text{nahas}}$$

- Gas Errealen Nahastea

Gasen nahasteak ere disoluzioak
Konposizioa adierazteko P partzialak



$$\text{Dalton} - P = y \cdot P_{\text{total}}$$

Egoera estandarra gas ideala eta purua
Gas idealak – ez elkarrekintzarik



$$\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln(P/P^0)$$

Gas errealetan desbideratze idealtasunetik – **iheskortasuna (f_i) eta
iheskortasun koefizientea (ϕ_i)**

$$f_i = \phi_i P_i$$

$$f_i = \phi_i y_i P$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i)$$

Iheskortasun-koefizientea, ϕ_i , iheskortasunaren desbideratzea i osagaiaren presio partzialarekiko gasen nahaste batean.

Iheskortasuna = gasen nahasketaren aktibitatea, nahastetik alde egiteko osagai baten joera.

Nahaste ideala $\rightarrow \phi_i = 1$ eta $f_i = P_i$

ϕ_i -ren determinazio experimentalak

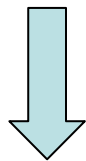
$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(f_i)$$

$$f_i = \phi_i x_i P$$

Oso zaila esperimentalki

**Lewis-Randall**Nahaste gaseosen osagaren $\phi_i =$ gas puruen ϕ_i

$$\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$$

Hurbilketa – molekulen elkarrekintzak oso antzekoak

$$\ln \frac{\phi_{i,2}}{\phi_{i,1}} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

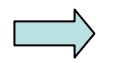


$$P_1 \rightarrow 0$$

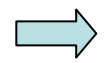
$$\phi_{i,1} \rightarrow 1$$

$$\ln \phi_{i,2} = \int_0^{P_2} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

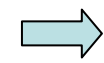
$$\phi_{i,2}$$



$$f_i$$



$$\mu_i$$

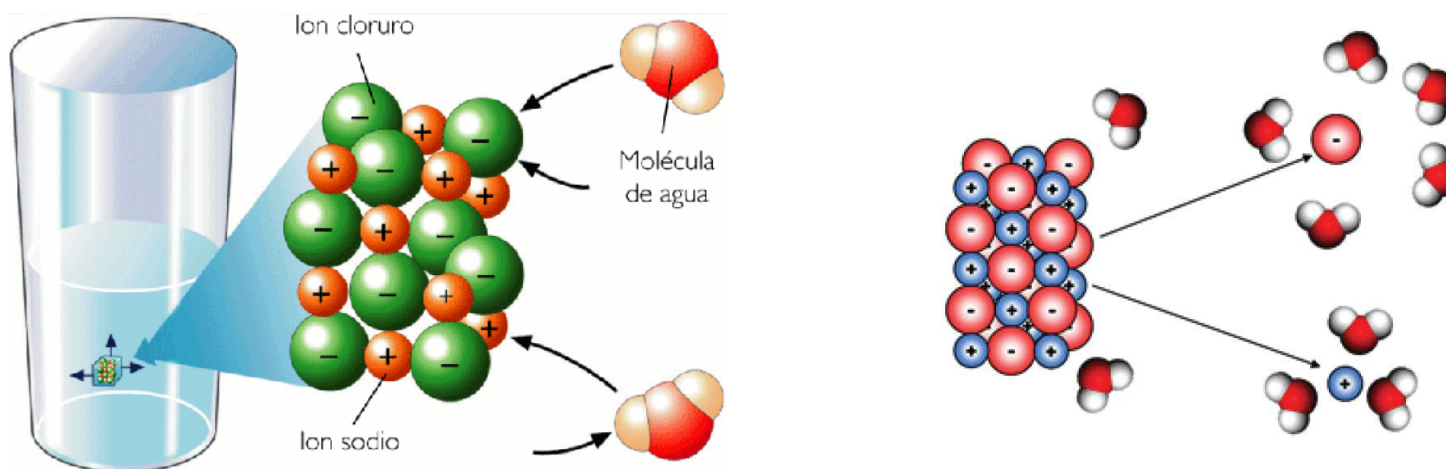


Gainontzeko propietate termodinamikoak

$$\ln \phi_i^* = \int_0^{P_2} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

➤ Elektrolitoak

Elektrolitoa – disoluzioan ioiak ematen ditu (eroankortasun elektrikoa).
Sendoak (guztiz disoziatuta) edo Ahulak (partzialki)



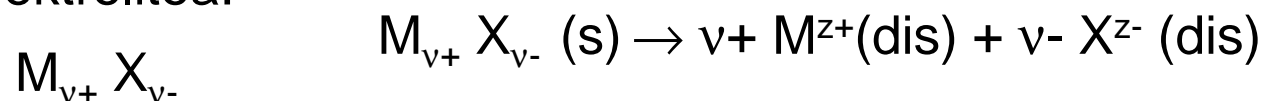
Sailkapena (egituraren arabera):

- Benetakoa – egoera puruen ioiez osatuta (gatzak)
- Potentzialak – egoera puruen karga gabeko molekulez osatuta, baina disoluzioan ioiak sortu (solbatazioa)

ioien arteko elkarrekintzak oso sendoak beraz ez dago egoera idealik eta desbideratze handiak idealtasunetik. Derrigorrez aktibitate koefiziente eta berriak.

Betiko Helburua: Elektrolitoaren μ_i -aren kalkulua, esperimentalki neurtu ahal diren magnitudeak erabiliz.

i elektrolitoa:

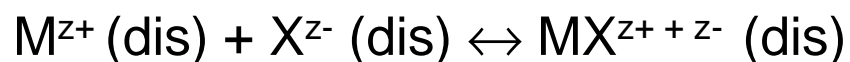


Elektrolitoa $|z^+| : |z^-|$

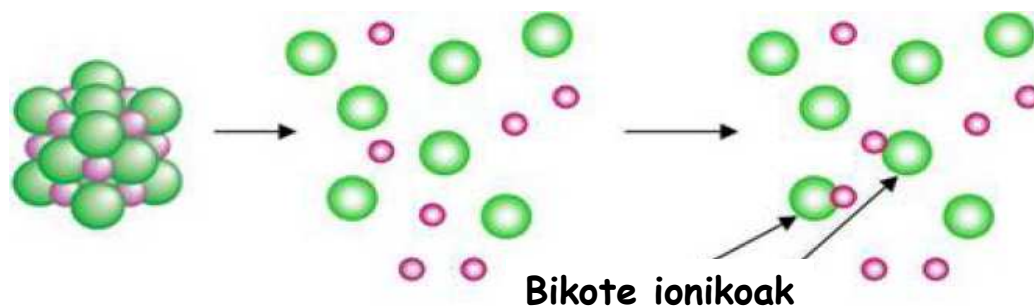
z^+ eta $z^- \equiv$ ioien kargak

v^+ eta $v^- \equiv$ ioien kopurua (zenbaki osoak)

Bikote Ionikoa - Karga alderantzizko ioien elkartze ionikoa



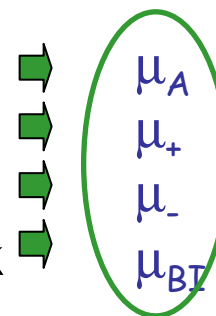
loi-elkarketa



- Elektrolito-Disoluzioen Potentzial Kimikoa

Demagun $M_{v+} X_{v-}$ elektrolitoaren n_i molak A disolbatzailearen n_A moletan disolbatzen dugula,

A disolbatzailea, n_A molak
 M^{z+} ioiak, n_+ molak
 X^{z-} ioiak, n_- molak
 $MX^{z+ + z-}$ bikote ionikoak, n_{BI} molak



$$\mu_+ = \left[\frac{\partial G}{\partial n_+} \right]_{T, P, n_{j \neq +}}$$

Baina ezin da aldatu n_+ , n_- aldatu gabe (elektroneutraltasun baldintza)

Ezin da determinatu μ_+ et μ_- esperimentalki

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_A}$$

Elektrolito osoaren potentzial kimikoa

μ_+ eta μ_- -ren erlazio μ_i -rekin

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \longrightarrow dG = -S dT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- + \mu_{BI} dn_{BI}$$

$$\begin{cases} n_+ = v_+ n_i - n_{BI} \\ n_- = v_- n_i - n_{BI} \end{cases} \begin{array}{l} \longrightarrow \text{elektrolitoarena} \\ \longrightarrow \text{Bikote ionikoak osatuz} \end{array}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_+(v_+ dn_i - dn_{BI}) + \mu_-(v_- dn_i - dn_{BI}) + \mu_{BI} dn_{BI}$$

Bikote ionikoak osatzeko oreka-baldintza:

$$\mu_{BI} = \mu_+ + \mu_-$$


$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + (\mu_+ v_+ + \mu_- v_-) dn_i$$

$$dT = dP = dn_A = 0 \quad \mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_A}$$

$$\mu_i = \mu_+ v_+ + \mu_- v_-$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln (\gamma_+ m_+ / m^\circ) & m_+ = v_+ m - m_{BI} \\ \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln (\gamma_- m_- / m^\circ) & m_- = v_- m - m_{BI} \end{array} \right. \quad \gamma_+^\infty = \gamma_-^\infty = 1$$

μ_i, μ_+ eta μ_- ,
molalitate-eskalan



$$\mu_i = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

$$\mu_i = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + \nu_+ RT \ln (\gamma_+ m_+ / m^\circ) + \nu_- RT \ln (\gamma_- m_- / m^\circ)$$

$$\mu_i = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln ((\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} (m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-})$$

μ_+ eta μ_- , γ_+ eta γ_- neurtezinak esperimentalki.

$$(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} = (\gamma_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-}$$

Elektrolitoaren batez besteko (molalitate-eskalan) aktibitate-koefizientea.

$$\mu_i = \underbrace{\nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ}_{\mu_i^\circ} + RT \ln ((\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} (m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-})$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln ((\gamma_{\pm})^{\nu} (m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-})$$

↓
Elektrolitoaren egoera estandarreko potentzial kimikoa

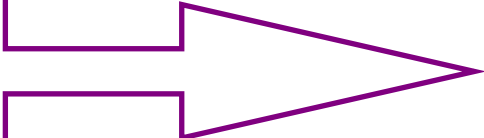
loi-kopuru osoa elektrolitoaren formularen $\nu = \nu_+ + \nu_-$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln ((\gamma_{\pm})^{\nu} (m_+ / m^\circ)^{\nu_+} (m_- / m^\circ)^{\nu_-})$$

$$\gamma_{\pm}^\infty = 1$$

$$\mu_i = f(m_i)$$


Esperimentalki - μ_i , m_+ eta m_-
 Disoluzio oso diluituak - μ_i^0 non $\gamma_{\pm}^{\infty} = 1$



$$\gamma_{\pm}$$

➤ Elkartze Ionikoa txikia ($m_{Bl} \sim 0$)

$$\begin{aligned} m_+ &= \nu_+ m_i \\ m_- &= \nu_- m_i \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad (m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} = (\nu_+ m_i)^{\nu_+} (\nu_- m_i)^{\nu_-} = (\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-} m_i^{\nu} = (\nu_{\pm})^{\nu} m_i^{\nu}$$



$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln ((\gamma_{\pm})^{\nu} (m_+ / m^0)^{\nu_+} (m_- / m^0)^{\nu_-})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln ((\gamma_{\pm})^{\nu} (\nu_{\pm})^{\nu} (m_i / m^0)^{\nu})$$

*Elektrolitoen potentzial kimikoa
 elkartze ionikorik ez dagoenean*

$$\mu_i = \mu_i^0 + \nu RT \ln (\gamma_{\pm} \nu_{\pm} m_i / m^0)$$

➤ Elkartze Ionikoa

α - elkartzen ez den katioiaren frakzioa ioi-bikoteak anioiarekin emateko

$$m_+ = \frac{n_+}{w_A} = \frac{\alpha \nu_+ n_i}{w_A} = \alpha \nu_+ m_i$$

$$m_- = \frac{n_-}{w_A} = \frac{(\nu_- - (1 - \alpha) \nu_+) n_i}{w_A} = (\nu_- - (1 - \alpha) \nu_+) m_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + v RT \ln (\gamma_{\pm} v_{\pm} m_i / m^\circ) \longrightarrow \boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + vRT \ln (v_{\pm} \gamma_i m_i / m^\circ)}$$

*Aktibitate-koefiziente
estekiometrikoa*
(molalitate-eskalan)

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

- Elektrolitoaren Aktibitatea eta Aktibitate-Koefizientearen Determinazioa

Elektrolito gogorra, ez-hegazkorra \rightarrow Gibbs-Duhem

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

$$\mu_i = \mu_i^\circ + vRT \ln (v_{\pm} \gamma_i m_i / m^\circ)$$

$$a_i = (v_{\pm} \gamma_i m_i / m^\circ)^v$$

$$\boxed{d \ln \gamma_B = - (x_A / x_B) d \ln \gamma_A}$$

$$P_A \rightarrow \gamma_A \rightarrow \mu_A \rightarrow \gamma_i \text{ edo } \gamma_{\pm}$$

Coefficientes de actividad γ_{\pm} de electrolitos en agua a 25 °C y 1 atm

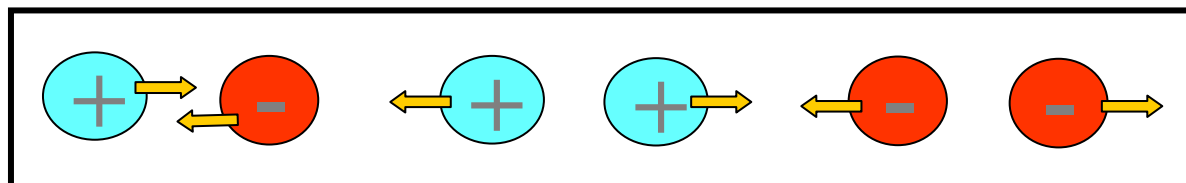
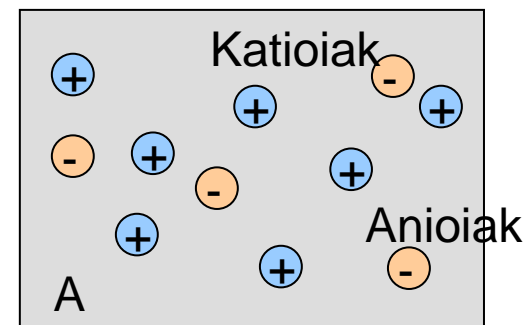
m_i / m°	LiBr	HCl	CaCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄	CuSO ₄
0,001	0,965	0,965	0,888	0,882	0,886	0,74
0,01	0,905	0,905	0,729	0,712	0,712	0,44
0,1	0,797	0,797	0,517	0,523	0,446	0,154
0,5	0,754	0,759	0,444	0,470	0,268	0,062
1	0,803	0,810	0,496	0,537	0,204	0,043
5	2,70	2,38	5,91		0,148	
10	20,0	10,4	43,1			
20	486					

• Debye-Hückel Teoria

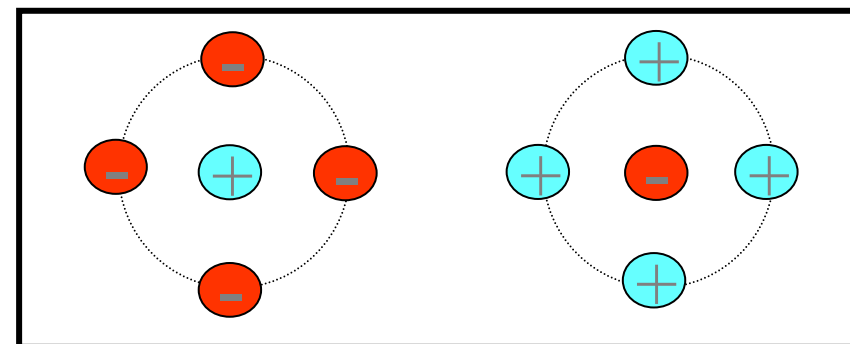
γ_+ eta γ_- , edo γ_{\pm} aktibitate-koefizienteak kalkulatu dituzten disoluzioaren egitura mikroskopikoan oinarrituta.

Ereduaren suposaketak

- Ioiak esfera zurrinak dira, a diametroa eta karga uniformeak dauzkatenak.
- Ioi + eta - tamaina berdinekoak
- Disolbatzailea inguru jarraitua da, egiturarik gabe. Bere kte. dielektrikoa $\epsilon_{r,A}$ da
- Disoluzioa oso diluitua da. Suposaketak eta hurbilketa asko egin daitezkeelako, hala nola, disoluzio ideal diluituarekiko desbideratze guztiak ioien arteko indar koulombiarrek sortuak direla.



Indar elektrostatikoak edo Coulombikoak



Atmosfera Ionikoa

Aktibitate koefizientea desbideratze idealtasunetik eta elektrolitoak errealak dira beti elkarrekintzengatik.

Beraz, aktibitate koefizientea = egin behar den lana ioi bat kargatzeko bere atmosfera ionikoan.

Kalkulua:

- Ioi baten inguruan batez besteko karga-banaketaren kalkulua (Mekanika estatistikaren Boltzman-en banaketa).
- Disoluzioari, ioiei kargak kentzen dizkiegu (disoluzio idealki diluitua abiatuz) banan-banan kargak gehitzen zaio elektrolitoen disoluzioarenak lortu arte.

Abiapuntu (ideala) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i$

Azken puntua (erreala) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i$

$\Delta\mu_i = RT \ln \gamma_{\pm}$ *Disoluzio kargatzeko egin behar den lana
(karga-garraio atmosfera ionikoan, potentzial batean)*

$$dw_{el} = \Phi_{atmos} dq \quad \text{non} \quad \Phi_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_{r,a} r} \quad (\text{Coulomb})$$

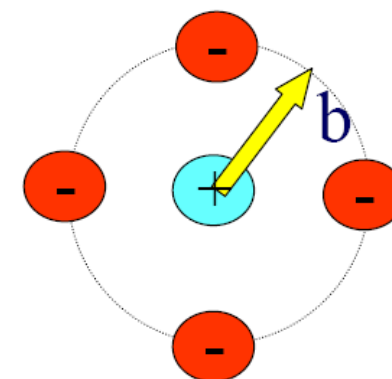
Ioia atmosfera ionikoan dagoenez, bere potentziala gutxitzen da atmosfera ionikoak ioi zentrala pantailaratzen duelako

$$\Phi_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_{r,a} r} \exp(-r / r_D) \quad r_D \text{ pantailaratze-luzera (Debye- erradioa)} \quad r_D^2 = \frac{\epsilon_{r,A} RT}{2\rho_{dis} e^2 N_A^2 I}$$

Disoluzioaren
Indar-Ionikoa

$$I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j$$

RADIO DE DEBYE (b) en nm				
Concentración				
(M)	Sales: 1:1	1:2	2:2	
10 ⁻¹	0.96	0.55	0.48	
10 ⁻²	3.04	1.76	1.52	
10 ⁻³	9.6	5.55	4.81	
10 ⁻⁴	30.4	17.6	15.2	



1:1 (NaCl); 1:2 (CaCl₂, Na₂SO₄; 2:2 (MgSO₄)

Beraz, aktibitate-koefizientearen kalkulua:

$$\left. \begin{aligned} vRT \ln \gamma_{\pm} &= w_{elk} \\ dw_{el} &= \Phi_{atmos} dq \\ \Phi_i &= \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_{r,a} r} \exp(-r/r_D) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \ln \gamma_+ &= - \frac{z_+^2 C I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}} \\ \ln \gamma_- &= - \frac{z_-^2 C I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}} \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{aligned} C &= (2\pi N_A \rho_A)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{r,A} K T} \right)^{3/2} \\ B &= e \left(\frac{2 N_A \rho_A}{\epsilon_0 \epsilon_{r,A} K T} \right)^{1/2} \\ I_m &= (1/2) \sum Z_j^2 m_j \end{aligned} \right.$$

$N_A \equiv$ Avogadro-aren zenbakia
 $\rho_A \equiv$ disolbatzailearen dentsitatea
 $e \equiv$ protoiaren karga \equiv elektroien karga
 $\epsilon_0 \equiv$ huts-permitibitatea $= 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$
 $\epsilon_{r,A} \equiv$ disolbatzailearen permitibitatea
 $K \equiv$ Boltzman-en kte $= 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
 $a \equiv$ batez besteko diametro ionikoa

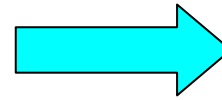
Debye-Hückel-en teoriak ioi bakoitzerako γ -ren bat, baina γ_+ eta γ_- ezin dira neurtu.

$$\left. \begin{aligned} (\gamma_+)^{v_+} (\gamma_-)^{v_-} &= (\gamma_{\pm})^{v_+ + v_-} \rightarrow \ln \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-}{v_+ + v_-} \\ \text{Elektroneutraltasun-baldintza} \quad v_+ z_+ + v_- z_- &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - z_+ |z_-| \frac{C I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}}$$

Debye-Hückel ($I_m < 0.1 \text{ mol/kg}$)

Disoluzio oso diluituetan, I_m oso txikia da



$$\ln \gamma_{\pm} = - z_+ |z_-| C I_m^{1/2}$$

Debye-Hückel-en muga legea
($I_m < 0.01 \text{ mol/kg}$)

Ur-disoluzioak, 25 °C,

$$\rho_A \equiv 997,05 \text{ kg/m}^3$$

$$\varepsilon_r \equiv 78,38$$

$$C \equiv 1,1744 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$$

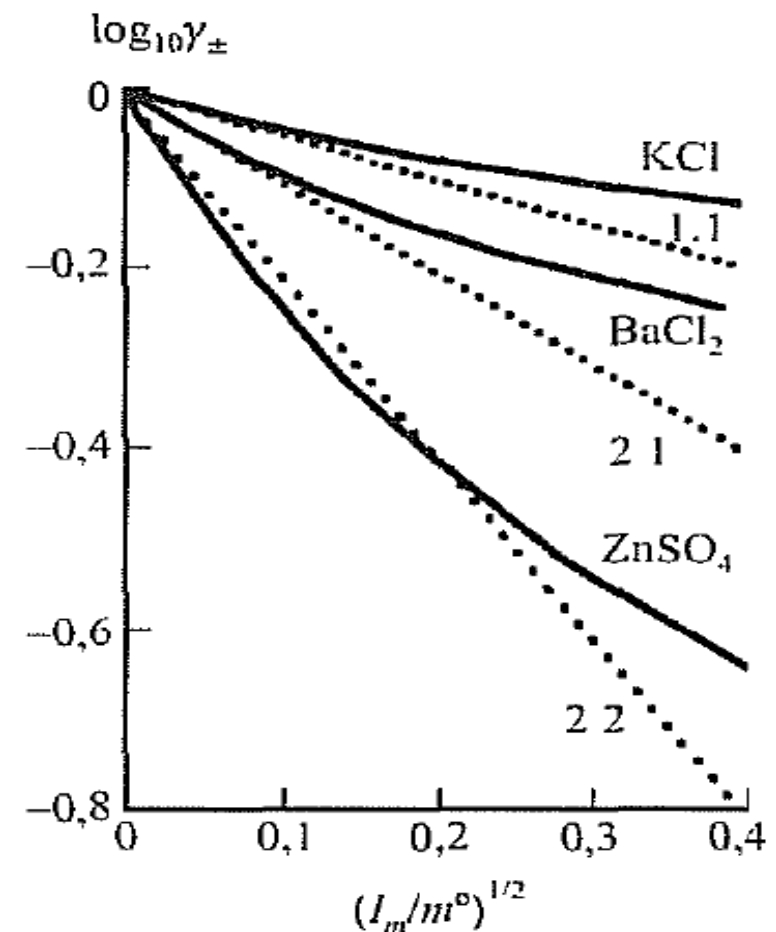
$$B \equiv 3,284 \times 10^9 \text{ (kg/mol)}^{1/2} \text{m}^{-1}$$

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,510 z_+ |z_-| \frac{(I_m)^{1/2}}{1 + I_m^{1/2}}$$

Ur-disoluzioan Debye-Hückel-en legea
($I_m < 0.1 \text{ mol/kg}$)

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,510 z_+ |z_-| (I_m)^{1/2}$$

Ur-disoluzioan Debye-Hückel-en muga legea
($I_m < 0.01 \text{ mol/kg}$)



Debye-Hückel-en desbideratzeak hurbilketengatik:

- Ioiak puntualak eta esferikoak
Disoluzio diluituetan $a \ll r_D$ baina kontzentratuetan $a < r_D$
- Desbideratze idealtasunetik Coulomb interakzioengatik eta disolbatzailea jarraitua
Indar elektrostatikoak $\epsilon_{r,A}$ -ren menpean baina hau aldatzen da solbatazioan.
- Disoluzio diluituak
Kasu honetan bai Debye-Hückle, baina kontzentratuetan:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \left[\frac{(I_m/m^0)^{1/2}}{1 + (I_m/m^0)^{1/2}} - 0,30 (I_m/m^0) \right]$$

Davis Ekuazioa
(empirikoa)

- Elkartze Ionikoa

Elektrolitotan alderantzizko karga duten ioiak elkartzen dira (bikote ionikoa)



Haien sorrera interakzio elektrotatikoa (ϕ) eta higidura termikoaren menpean

$$\Phi \gg 3/2 KT$$

Bikote ionikoa
r txikia denean

Bjerrum:

- Kontzentrazio edo karga handitzean – bikote ioniko gehiago
- Uretan 1:1 elektrolitoen elkartze ionikoa arbuiagarria, baina nabaria 1:2, 2:2, ...
- Gainontzeko disolbatzailean ϵ -ren arabera (elkarrekintzak)
- Elkartze ionikoak ioien kopurua eta eroankortasun elektrikoa murrizten du