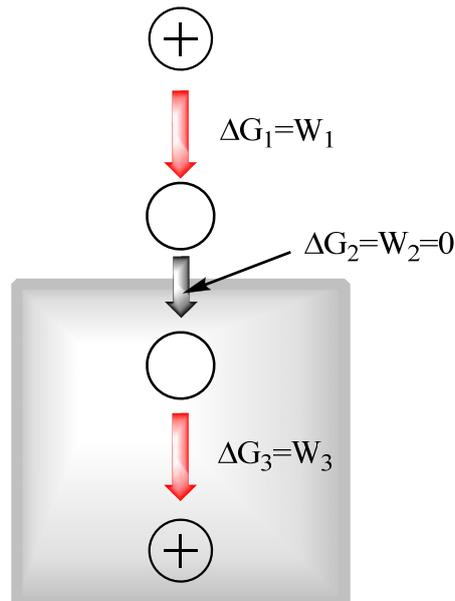


El papel del disolvente: Modelo de Born

La ventaja principal de este modelo es su sencillez. No entra en grandes detalles pero permite con poco, extraer conclusiones relevantes que ayudan a entender el papel desempeñado por el disolvente en las disoluciones iónicas. El disolvente, ¿favorece o dificulta la disolución de los iones? Quizá fuese éste el objetivo inicial planteado por Max Born en 1920 cuando desarrolló su trabajo.

El estado inicial del modelo consiste en una especie iónica de radio r y de carga z situada en el vacío. El estado final corresponde a ese mismo ión pero ahora rodeado de moléculas de disolvente (de constante dieléctrica ϵ).



La transición tiene lugar en tres etapas. La primera consiste en descargar el ión en el vacío. Para descargar el ión hay que realizar un trabajo W_1 . La segunda etapa consiste en hacer pasar el ión a la disolución. Como ahora el ión no tiene cargas y el disolvente tampoco, el trabajo correspondiente asociado es nulo ($W_2 = \Delta G_2 = 0$). La tercera etapa consiste en dotar al ión de la carga que le quitamos en la primera. El trabajo de carga, es W_3 , y como el primero, se calcula como la energía necesaria para modificar la carga eléctrica de una esfera de radio r : $dW = \Psi dq$, donde Ψ es el potencial electrostático en la superficie de la esfera.

Los cálculos son sencillos:

$$\int dG_1 = \int dW_1 = \int_z^0 \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} dq = \frac{-z^2}{8\pi\epsilon_0 r} = W_1 = \Delta G_1$$

$$\int dG_3 = \int dW_3 = \int_0^z \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} dq = \frac{z^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r} = W_3 = \Delta G_3$$

La energía de solvatación (ΔG_{Solv}) se calcula como: $\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$.

$$\Delta G_{Solv} = \frac{-z^2}{8\pi\epsilon_0 r} + \frac{z^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r} = \frac{z^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right)$$

- Fijándonos en la ecuación obtenida, ¿qué puede deducirse en relación con la estabilización o desestabilización del ión al pasar al disolvente? Como referencia se indican algunos datos de ϵ :

Constantes dieléctricas a 20 °C					
Medio	Vacío	Aire	Papel	Agua	TiO ₂
ϵ	1	1.0006	3.5	80.1	86-173

Constantes dieléctricas del agua				
T / °C	0	20	100	200
ϵ	88.0	88.1	55.3	34.5

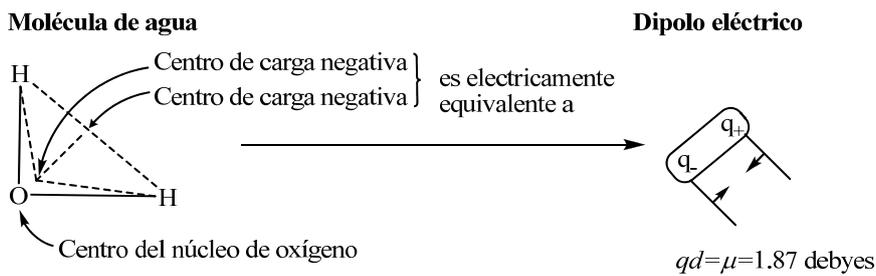
- ¿Cómo influye la carga?, ¿da lo mismo un catión que un anión?
- ¿Cómo influye el tamaño del ión?
- La influencia de la temperatura depende de cómo afecta ésta a la constante dieléctrica (ϵ), ¿Favorece o desestabiliza el sistema formado por ión y disolvente?

Limitaciones del modelo

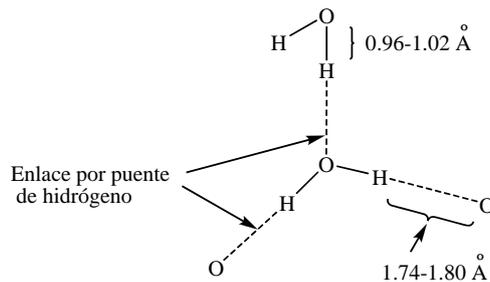
- Los datos experimentales indican que no es el radio iónico el que hay que tener en cuenta sino el radio en disolución.
- También indican que la naturaleza del ión (catión o anión) influye en la magnitud de la energía de solvatación.
- El modelo de Born no tiene en cuenta la estructura del disolvente que sólo se manifiesta por la constante dieléctrica. Es evidente que las interacciones de los iones con el disolvente deben depender de la estructura de éste, ya que en caso contrario, disolventes con parecida constante dieléctrica deberían dar lugar a iguales valores de las magnitudes de solvatación, lo que no es el caso. La mejora del modelo pasa por la necesidad de realizar un tratamiento estructural.

Análisis estructural del disolvente: aplicación al agua

La molécula de agua constituye un dipolo permanente.

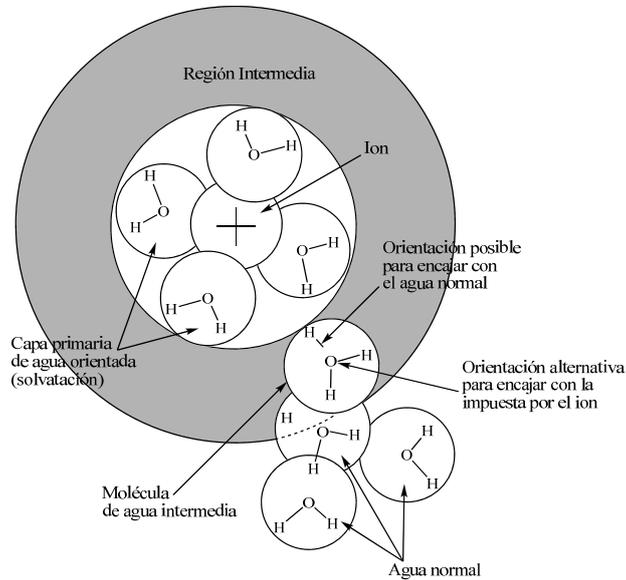


Este dipolo posibilita la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua.

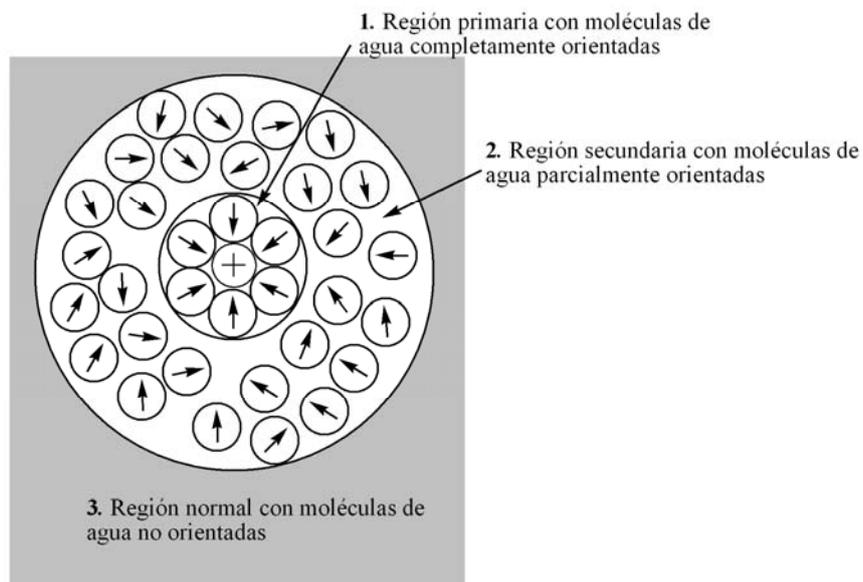


En las inmediaciones de un ión se aprecian tres regiones con diferentes estructuras:

1. Primera esfera de hidratación: Región interna primaria con moléculas de agua totalmente orientadas en función de la carga del ión.
2. Segunda esfera de hidratación. En ella las moléculas de agua se orientan parcialmente.
3. Región externa. Moléculas de agua no ligadas – no orientadas.

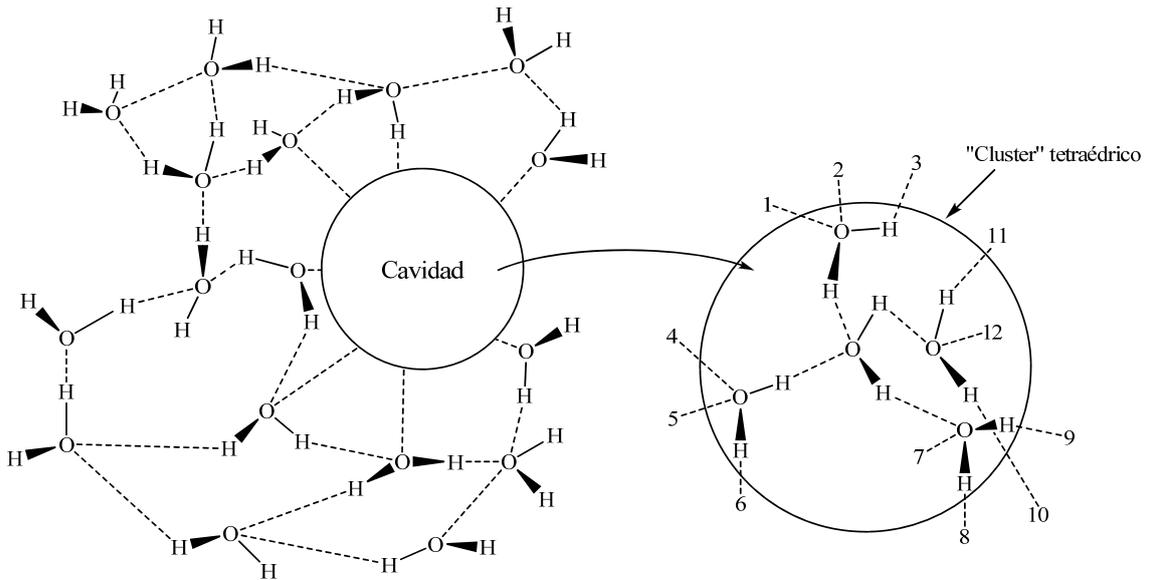


Atendiendo a estas circunstancias, la solvatación consiste en la formación de una estructura de moléculas de disolvente alrededor de cada ión.

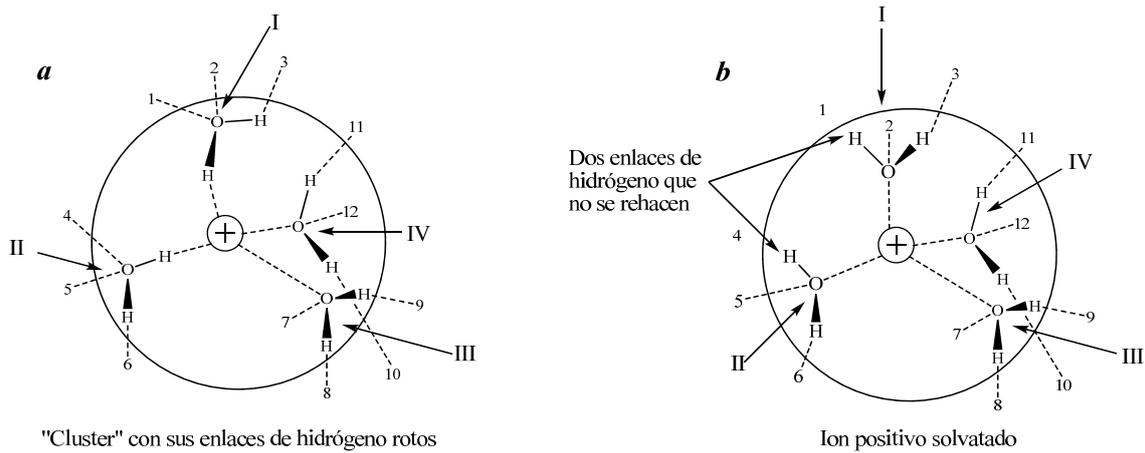


¿En relación con la estructura, cómo se explican las diferentes energías de solvatación dependiendo de si la especie solvatada es un catión o un anión?

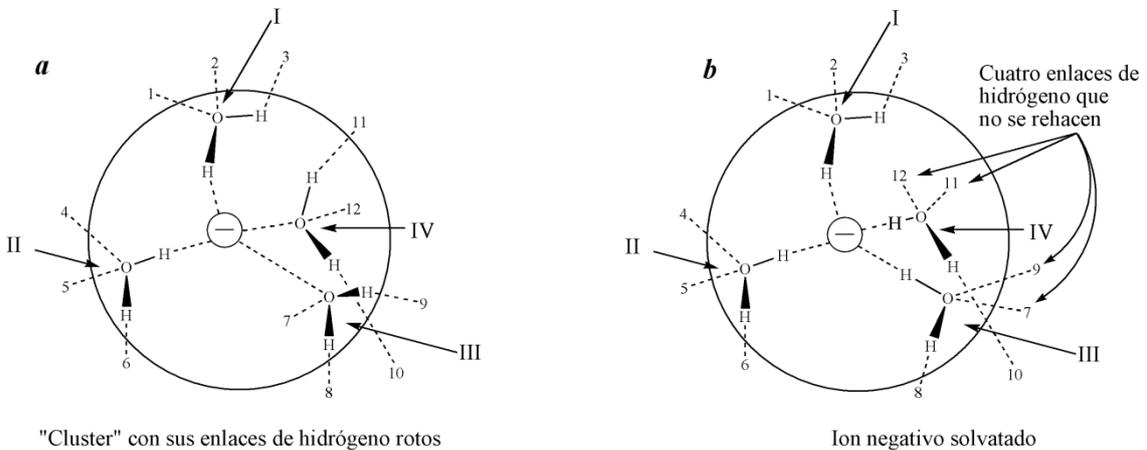
Imaginemos que en la red de moléculas formadas por el disolvente puro (agua) eliminamos un clúster con idea de insertar posteriormente un ión. Al eliminar el clúster, rompemos 12 puentes de hidrógeno.



Si en el hueco se introduce un CATION, dos moléculas de agua de la esfera primaria se reorientan para poder acogerlo. El resultado final es la formación de 10 puentes de hidrógeno, DOS MENOS, que en la situación inicial.



Si en vez de un CATION, lo que se introduce es un ANION, la reorientación en la esfera primaria logra establecer sólo 8 de los 12 puentes de hidrógeno iniciales.



Se deduce que debido a la estructura que forma el disolvente (agua) alrededor de las especies iónicas, en este ejemplo, la solvatación de los cationes está más favorecida que la de los aniones.

Las figuras de este documento están basadas en las que pueden consultarse en

AUTOR / ES: J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy
TÍTULO: *Electroquímica Vol. 1*
EDITORIAL: Reverté S. A.
EDICIÓN: Primera Edición. Reimpresión de 2008

