

La teoría desarrollada por Arrhenius con motivo de su tesis doctoral y depurada más tarde por él mismo en 1887 describe fielmente el comportamiento de los electrolitos débiles. Sin embargo, los electrolitos fuertes se escapan del comportamiento predicho por esta teoría. Aún en 1919 el propio Arrhenius se obstina en afirmar que su modelo explica el comportamiento de cualquier tipo de electrolito con independencia de si es débil o fuerte, y se lo toma como una afrenta personal si algún colega le sugiere lo contrario. Pero las evidencias están ahí. Muchos investigadores contemporáneos dan por hecho que la teoría de Arrhenius, siendo útil, es incompleta.

Hay que esperar a 1923 cuando entre un holandés, Peter Debye y un alemán, Erich Hückel, se establecen los principios de una nueva teoría que logra explicar el comportamiento de los electrolitos fuertes. A continuación se detallan los elementos básicos de esta teoría.

Objetivo de la teoría de Debye-Hückel

El cálculo del potencial químico de un componente en una disolución en la que no existen iones viene dado por:

$$\mu_{IDEAL} = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde m_i representa la molalidad de la especie i y μ_i^0 es el estado estándar para esta unidad de concentración¹. Las especies que obedecen esta ecuación se denominan IDEALES. Las disoluciones iónicas distan mucho de este comportamiento y para ellas se tiene que:

$$\mu_i - \mu_i^0 \neq RT \ln m_i \quad \text{Ecuación 2}$$

La causa de este alejamiento del comportamiento ideal es la existencia de interacciones electrostáticas (dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión y similares), que además de ser de gran intensidad, son de largo alcance, siendo su efecto importante incluso a bajas concentraciones.

En 1901, Gilbert Newton Lewis introduce el concepto de coeficiente de actividad, γ . Se trata de un parámetro ideado para poder seguir empleando las ecuaciones anteriores incluso con especies de comportamiento no ideal. El coeficiente de actividad aparece multiplicando a la variable de la concentración (en este caso, molalidad), por tanto, para especies de comportamiento ideal vale 1 y cuanto más se aleje su valor de la unidad, más distanciado será el comportamiento respecto al ideal.

Como se ve a continuación, γ concentra las diferencias entre el comportamiento ideal y el real.

$$\begin{aligned} \mu_{REAL} = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \gamma_i &= \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{IDEAL} + RT \ln \gamma_i \\ \mu_{REAL} - \mu_{IDEAL} &= RT \ln \gamma_i \end{aligned} \quad \text{Ecuación 3}$$

El objetivo de la teoría

El objetivo que persigue la teoría de Debye - Hückel es el de obtener el valor del segundo miembro indicado en la ecuación anterior. A él se puede llegar a través del cálculo de la diferencia expresada en el primer miembro, $\mu_{REAL} - \mu_{IDEAL}$.

¹ Podemos encontrar expresiones equivalentes que emplean otras unidades de concentración, en cuyo caso el valor de μ_i^0 hace referencia al estado estándar correspondiente a la unidad en la que está expresada esa concentración.

En el estado inicial un *ión* hipotético *especial* (porque no tiene carga) está dentro de una disolución electrolítica. Por no presentar carga, no establece interacciones electrostáticas respecto a especies que están a su alrededor y, en consecuencia, en lo que se refiere a este *ión* especial al que denotaremos como *ión* de referencia, la disolución se comporta idealmente.

Pero si dotamos con carga a este *ión*, el entorno iónico se verá afectado. Por ejemplo, si hacemos que el *ión* (sin carga) se transforme en catión, los aniones del entorno experimentarán cierta atracción en la región que éste ocupa. Tal atracción de origen electrostático es lo que distingue al comportamiento ideal del real. Estableciendo el cálculo con referencia a un mol tenemos:

$$\mu_{REAL} - \mu_{IDEAL} = N_A W \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde N_A es el número de Avogadro. Como el trabajo necesario para cargar un conductor se calcula como:

$$W = \frac{1}{2} [\text{Carga sobre el conductor}] [\text{Potencial electrostático del conductor}]$$

Se llega a,

$$\mu_{REAL} - \mu_{IDEAL} = N_A W = \frac{N_A z e_0}{2} \psi \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde e_0 representa la carga del electrón y ψ es el potencial electrostático del *ión* debido a la influencia sobre él de las interacciones de las especies que lo rodean.

Como este potencial depende de la posición ocupada por los iones respecto al *ión* central, el problema se reduce a desarrollar un modelo que describa la posición espacial promedio de los iones en torno a un *ión* de referencia y describirla matemáticamente.

Para simplificar la faena, Debye y Hückel consideraron que el disolvente era simplemente un medio continuo de constante dieléctrica ϵ , sin hacer consideración alguna a su estructura. También consideraron que el *ión* de referencia sería tratado como una especie puntual, sin volumen, una entidad matemática con aplicación fisicoquímica. Esto simplificaría los cálculos.

Otro de los presupuestos de la teoría es que los iones de la disolución se disponen alrededor del *ión* de referencia en una distribución esférica. En estas condiciones, la relación entre la densidad de carga encerrada en una esfera de radio r y el potencial generado en ella viene dado por la ecuación de Poisson:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_r \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde ρ_r representa la densidad de carga en exceso² que se calcula como:

$$\rho_r = \sum_i n_i z_i e_0 \quad \text{Ecuación 7}$$

² El *ión* de referencia atrae a iones de carga opuesta generando a su alrededor, lo que se da en llamar densidad de carga en exceso.

Donde n_i representa el número de iones del tipo i con carga iónica igual a $z_i e_0$. En la ecuación de Poisson el potencial está expresado en términos de densidad de carga, ρ_r . Pero Ψ_r y ρ_r son términos interdependientes. El potencial depende de cómo sea la densidad, o sea, de cómo las cargas de la disolución se dispongan alrededor del ión central. Pero las cargas se dispondrán más o menos alejadas del ión central en función del potencial. Para resolver la ecuación de Poisson, por tanto, necesitamos expresar la densidad de carga en función de Ψ_r . A eso vamos.

Para calcular el número de iones, n_i , que aparece en la ecuación 7, Debye y Hückel emplearon la distribución de Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 e^{-z_i e_0 \psi_r / kT} \quad \text{Ecuación 8}$$

De aquí podemos deducir información muy interesante. Imaginemos por un momento que el ión central no tiene carga. En ese caso, no interacciona electrostáticamente con su entorno iónico lo que significa que el potencial es $\Psi_r = 0$. Sustituyendo este valor en la ecuación 8 se obtiene que $n_i = n_i^0$, lo que significa que la concentración local (alrededor del ión central) de las partículas que no interaccionan es igual a la concentración en el seno de la disolución.

Si consideramos especies iónicas que atraen al ión central (iones de signo opuesto), el potencial de la interacción será negativo. Sustituyendo cualquier valor negativo de Ψ_r en la ecuación 8, tendremos que $n_i > n_i^0$. Dicho de otro modo, las especies que atraen electrostáticamente al ión central se acumulan a su alrededor dando lugar a una concentración local superior a la que existe en el seno de la disolución.

Y por el contrario, las interacciones entre especies que se repelen (iones del mismo signo que el ión central) están caracterizadas por un potencial positivo que inevitablemente lleva a $n_i < n_i^0$. Lo que significa que la repulsión aleja a las especies implicadas.

En este punto los padres de la teoría realizan un movimiento táctico. Deciden aplicar el estudio sólo en aquellas condiciones en las que el potencial electrostático promedio sea mucho más pequeño que la energía térmica. Es decir, cuando se cumpla,

$$z_i e_0 \Psi_r \ll kT \text{ o sea } \frac{z_i e_0 \Psi_r}{kT} \ll 1$$

¿Por qué hacen esto? Porque la exponencial de la ecuación 8 la desarrollan en serie de Taylor:

$$e^{-z_i e_0 \psi_r / kT} = 1 - \frac{z_i e_0 \psi_r}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{z_i e_0 \psi_r}{kT} \right)^2 + \dots \quad \text{Ecuación 9}$$

Y gracias a la condición establecida, la exponencial se puede aproximar a los dos primeros términos del desarrollo sin cometer grandes errores. Sustituyendo ahora esta aproximación en la ecuación 7 se llega a:

$$\rho_r = \sum_i n_i z_i e_0 - \sum_i \frac{n_i^0 z_i^2 e_i^2 \Psi_r}{kT} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde el primer sumando del miembro de la derecha corresponde a la carga total de la disolución, que por electroneutralidad debe ser igual a cero con lo que la densidad de carga en exceso queda simplificada:

$$\rho_r = - \sum_i \frac{n_i^0 z_i^2 e_i^2 \Psi_r}{kT} \quad \text{Ecuación 11}$$

Ya hemos obtenido lo que queríamos: la densidad expresada en términos del potencial. Ahora podemos incluir esta expresión en la ecuación de Poisson para obtener lo que se conoce como ecuación de Poisson – Boltzmann linealizada³:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \kappa^2 \psi_r \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 e_i^2 \quad \text{Ecuación 13}$$

Atención aquí. Definir el valor de κ , no sólo facilita la escritura de la ecuación 12. Como veremos más adelante, se trata de una constante que contiene información valiosa sobre aspectos fundamentales de la distribución de iones en torno al de referencia. Una pista, κ^{-1} tiene unidades de longitud.

No entraremos en los detalles de su resolución matemática. El hecho es que la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada es:

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{Ecuación 14}$$

Indica cómo varía el potencial electrostático con la distancia, r , desde un ión de referencia.

Comparando las ecuaciones 6 y 12 llegamos a:

$$\rho_r = - \frac{\epsilon}{4\pi} \kappa^2 \Psi_r = - \frac{z_i e_0}{4\pi} \kappa^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{Ecuación 15}$$

Esta expresión informa sobre la distribución espacial de densidad de carga en exceso en función de la distancia respecto al ión de referencia.

Tratemos de derivar algunas ideas de esta expresión. Para ello debemos esforzarnos por interpretar las matemáticas como una realidad inmersa en una disolución iónica. Se puede decir que el ión central está rodeado de una nube, una atmósfera le llaman algunos, de exceso de carga. Esta nube se extiende en la disolución, reduciéndose la densidad de forma exponencial a medida que nos alejamos del ión.

El exceso de carga (fíjense en el signo negativo de la ecuación anterior) es de signo opuesto al del ión central. Por tanto, un ión positivo posee una atmósfera de carga negativa y viceversa.

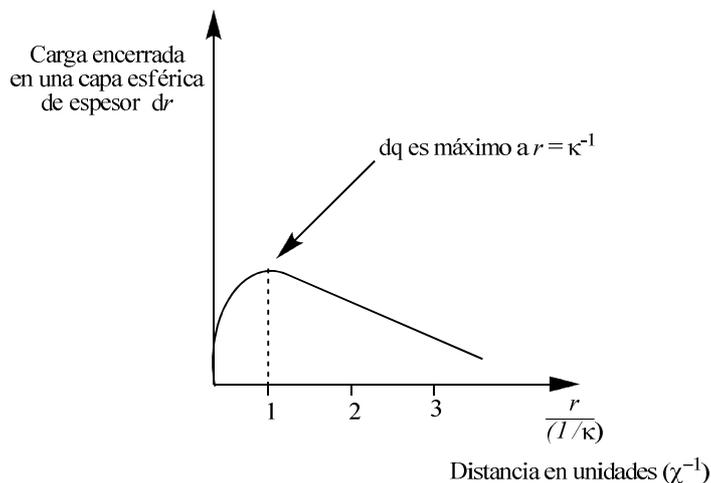
Con cálculos sencillos se puede calcular la carga incluida en esta atmósfera. Se hace considerando las cargas acumuladas en sucesivas capas (como las de la cebolla) en torno al ión de referencia e integrando desde $r = 0$ (recuérdese que el modelo inicial considera cargas puntuales) hasta $r = \infty$, obteniendo:

³ Con estos cambios hemos pasado de una ecuación con dos variables (ecuación 6) a una con una sola variable (ecuación 12).

$$q_{\text{Atmósfera}} = -z_i e_0$$

Lo que significa que la atmósfera que rodea al ión contiene exactamente la misma carga pero con signo opuesto a la del ión.

Una cuestión importante, ¿cómo se distribuye esta carga alrededor del ión? Para hacernos una idea, ahora, en vez de integrar las cargas acumuladas en las capas de cebolla, vamos a ir apuntando la carga acumulada en cada capa según nos alejamos del ión central. Lo que obtenemos se muestra en la figura:



La variación con la distancia de la carga dq encerrada en una capa esférica de espesor dr revela que dq es máxima para $r = \kappa^{-1}$.

Fíjense, la capa que contiene el máximo de carga se sitúa a $r = \kappa^{-1}$, por esta razón el valor de κ^{-1} se conoce como espesor o radio de la nube iónica (también recibe el nombre de longitud de Debye – Hückel). De acuerdo con la ecuación 13 tenemos que,

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k T}{4\pi \sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 16}$$

Para hacernos una idea de cómo es el espesor de esta nube basta con observar los datos de la siguiente tabla:

κ^{-1} / nm				
<i>Espesor de la atmósfera iónica a varias concentraciones para varios tipos de sal</i>				
Concentración Mol / L	Tipos de sal			
	1:1	1:2	2:2	1:3
10^{-4}	30.4	17.6	15.2	12.4
10^{-3}	9.6	5.55	4.81	3.93
10^{-2}	3.04	1.76	1.52	1.24
10^{-1}	0.96	0.55	0.48	0.39

Las variables que incrementan el denominador son la concentración y la carga. Cuanto mayor sean éstas, más estrecha será la nube alrededor del ión. Se deduce por tanto que el radio será grande cuanto menor la carga del electrolito, menor la concentración y más alta la temperatura.

En este punto del desarrollo hay que volver la vista al comienzo, a la ecuación 5 cuya resolución nos habíamos marcado como objetivo principal. El potencial que ahí aparece, Ψ , no es exactamente igual al calculado, Ψ_r . Ψ_r surge del planteamiento de la ecuación de Poisson y es el potencial que originan todas las cargas encerradas en el interior de la *cebolla* de radio r . Por tanto engloba tanto el potencial generado por la atmósfera, $\Psi_{atmósfera}$, como el debido al ión de referencia, $\Psi_{ión}$.

El potencial Ψ al que aludíamos en aquella ecuación 5 se refiere sólo al de la nube, es decir, el potencial que nos interesa es $\Psi = \Psi_{atmósfera}$. Aunque aún no lo tenemos, su cálculo a partir de Ψ_r es sencillo pues, por la ley de superposición de potenciales tenemos que:

$$\Psi_r = \Psi_{ión} + \Psi_{atmósfera} \quad \text{Ecuación 17}$$

con lo que,

$$\Psi_{atmósfera} = \Psi_r - \Psi_{ión} = \frac{z_i e_0}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{z_i e_0}{\epsilon r} = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} (e^{-\kappa r} - 1) \quad \text{Ecuación 18}$$

Como κ es proporcional a $\sum_i n_i^0 z_i^0 e_0^2$, en disoluciones poco concentradas este sumando puede considerarse suficientemente pequeño como para poder establecer que $\kappa r \ll 1$ y con ello,

$$e^{-\kappa r} - 1 \approx 1 - \kappa r - 1 = -\kappa r \quad \text{Ecuación 19}$$

Así:

$$\Psi_{atmósfera} = -\frac{z_i e_0}{\epsilon \kappa^{-1}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Sustituyendo en la ecuación 17,

$$\Psi_r = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} - \frac{z_i e_0}{\epsilon \kappa^{-1}} = \frac{z_i e_0}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\kappa^{-1}} \right) \quad \text{Ecuación 21}$$

Hagamos ahora un paréntesis y comprobemos si tienen sentido el producto de estas simplificaciones. El segundo término de la derecha, la contribución de la atmósfera iónica, reduce (resta) el valor del potencial hasta un valor menor que el que existiría si no existiese la nube. Esto es consistente con el modelo. La nube tiene carga opuesta a la del ión central y debe por tanto alterar el potencial en sentido opuesto al de éste. Podemos afirmar por tanto que la ecuación 20 tiene pinta de ser lo que buscábamos. Ahora solo queda sustituir su valor en la ecuación 5 para obtener,

$$\mu_{REAL} - \mu_{IDEAL} = N_A W = \frac{N_A z e_0}{2} \Psi = -\frac{N_A (z_i e_0)^2}{2 \epsilon \kappa^{-1}} = RT \ln \gamma_i \quad \text{Ecuación 22}$$

Punto final. Con esto podemos afirmar que el objetivo se ha cumplido. El modelo de Debye – Hückel permite el cálculo teórico de los coeficientes de actividad.