

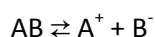
## Teoría de Arrhenius

El origen de la teoría de Arrhenius se remonta a 1884 con la defensa de una tesis doctoral que a duras penas logra superar el aprobado. Con cierto disgusto, Arrhenius envía una copia de sus ideas a científicos de reputación en la época: Clausius, Meyer, van't Hoff y Ostwald.

Ni Clausius ni Meyer responden, sin embargo van't Hoff lo hace favorablemente y Ostwald adopta una postura práctica e inmediata. Viaja a Uppsala para discutir personalmente con Arrhenius el significado de sus ideas y la conexión con datos experimentales obtenidos por él mismo. Se trata de una acción muy destacable pues Ostwald es un profesor distinguido y muestra un trato muy considerado hacia un joven investigador que casi no logra sacar su doctorado.

Las ideas que Arrhenius expresa en su tesis no sugieren la disolución de electrolitos. No obstante su interacción con Ostwald y van't Hoff da forma a una teoría que se postula definitivamente en 1887 en una publicación titulada *Acerca de la disociación de sustancias disueltas en agua*.

Para Arrhenius todas las especies en disolución tienen una doble naturaleza. Por una parte encontramos una sustancia neutra y por otra, especies disociadas:



Se trata de un equilibrio que tiende a la derecha (a la disociación) cuando la concentración es pequeña<sup>1</sup>. Cuando la concentración es suficientemente baja, a dilución infinita, la conductividad es igual a  $\Lambda_0$ .

A altas concentraciones el equilibrio anterior tiende a la izquierda y la conductividad medida  $\Lambda_M$ , es una fracción ( $\alpha$ ) del valor máximo,  $\Lambda_0$ , es decir,

$$\Lambda_M = \alpha \Lambda_0$$

Es común referirnos al valor de  $\alpha$  como *grado de disociación*, una magnitud que puede calcularse por tanto como el cociente  $\Lambda_M / \Lambda_0$ .

Ostwald participa y hace uso de estas ideas y deduce conceptos nuevos, por ejemplo, para el equilibrio de disociación se pueden obtener datos teóricos sobre las cantidades y concentraciones de las especies en el equilibrio:

	AB	$\rightleftharpoons$	A <sup>+</sup>	+	B <sup>-</sup>
Cantidades	$n_0 (1-\alpha)$		$n_0 \alpha$		$n_0 \alpha$
Concentraciones	$n_0 (1-\alpha) / V$		$n_0 \alpha / V$		$n_0 \alpha / V$

<sup>1</sup> Esta es una afirmación clave pues los datos experimentales evidencian que la conductividad de las especies es tanto mayor cuanto más diluida la disolución.

Donde  $n_0$  es la cantidad de especie AB que se añade al agua para obtener la disolución y V es el volumen de ésta.

A partir de estos datos podemos expresar la constante de equilibrio,  $K_C$ :

$$K_C = \frac{n_0 \alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{c \alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{c \left[ \frac{\Lambda_M}{\Lambda_0} \right]^2}{1 - \frac{\Lambda_M}{\Lambda_0}}$$

Y reordenando:

$$\left[ K_C - K_C \frac{\Lambda_M}{\Lambda_0} = c \left[ \frac{\Lambda_M}{\Lambda_0} \right]^2 \right] / K_C \Lambda_M$$

Llegando finalmente a lo que se conoce como *ley de dilución de Ostwald*:

$$\frac{1}{\Lambda_M} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c}{K_C} \frac{\Lambda_M}{\Lambda_0^2}$$

Al igual que ocurría con la ley empírica de Kohlraush<sup>2</sup>, la ley de dilución de Ostwald corresponde con la ecuación de una recta<sup>3</sup>. Si el entramado teórico desarrollado por Arrhenius es cierto, los datos de conductividad molar (su inversa) deberían ajustarse linealmente en una representación frente al producto  $c \Lambda_M$ .

Las ideas de Arrhenius suponen un avance en la comprensión de la naturaleza de las disoluciones iónicas, pero a pesar de su obstinación, las evidencias experimentales reflejan que no todos los electrolitos se adaptan al comportamiento predicho. En efecto, la teoría de Arrhenius sólo sirve para explicar el comportamiento de los electrolitos débiles.

Como han señalado varios historiadores, la teoría iónica es un buen ejemplo de cómo a veces, los científicos se aferran sin dudar a una teoría poco satisfactoria.

<sup>2</sup> Una apreciación sobre la ley de Kohlraush y la de dilución de Ostwald. La primera es fenomenológica, esto es, surge del tratamiento de datos experimentales. Refleja un comportamiento experimental y Kohlraush no aporta ningún modelo que ayude a interpretar los datos desde un punto de vista teórico. Sin embargo la ley de dilución de Ostwald surge de un desarrollo teórico, de un modelo. Una vez deducida, se utiliza para ver si el comportamiento experimental se ajusta a lo predicho.

<sup>3</sup> Obsérvese que se trata de la ecuación de una recta.  $1/\Lambda_M$  es la variable dependiente (ordenada), el producto  $c \Lambda_M$  es la variable independiente (abscisa),  $1/\Lambda_0$  es la ordenada en el origen y  $1/(K_C \Lambda_0^2)$  es la pendiente.