

Ley límite de Debye-Hückel y el concepto de fuerza iónica

A poco que uno lo piense, seguro que los comienzos de la electroquímica estuvieron plagados de experiencias más o menos traumáticas: calambrazos, envenenamientos y algún que otro accidente espectacular como el que ocurrió en el laboratorio del británico John Frederic Daniell cuando en 1839 conectó en serie 70 pilas e invitó a sus colegas para asistir a la experiencia. Ninguno presagió que saldrían de allí con graves heridas oculares ocasionadas por la formación de un potente arco eléctrico.

Pero no todas las evidencias sobre la naturaleza de la electricidad o sobre la presencia de iones en disolución fueron de este tipo. Los trabajos de van't Hoff sobre las propiedades coligativas de un gran número de disoluciones fueron determinantes, en concreto aquellos centrados en la medida de la presión osmótica. Van't Hoff observó que la presión osmótica dependía de la concentración de la especie disuelta, sin embargo existían sustancias para las que el valor experimental era sustancialmente mayor del que predecía su teoría. Por ejemplo, el azúcar de mesa, la sacarosa, se adaptaba a sus predicciones, sin embargo la sal, NaCl, duplicaba el valor esperado mientras que sales como el Na_2SO_4 la triplicaban. Era como si estas sustancias, al disolverse, se disociaran en un número mayor de especies.

De alguna manera esta es la causa de que en 1921 G. N. Lewis y Merle Randall introdujeran el concepto de *fuerza iónica (I) de una disolución*:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

Aquí el factor $\frac{1}{2}$ se introdujo arbitrariamente para que la fuerza iónica de un electrolito univalente (1:1) coincidiese con su concentración, c_i , mientras que el valor de z_i representa la carga de los iones en los que se disocia la sal.

Lewis se dio cuenta de que el efecto que causaba la disolución de un electrolito en sus propiedades termodinámicas no dependía tanto de la concentración como de la fuerza iónica. Por ejemplo, una disolución de concentración $c_0 = 0.1$ M de Na_2SO_4 (electrolito 2:1 con $\nu_+ = 2$ y $\nu_- = 1$) tiene una fuerza iónica de 0.3 M:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{1}{2} [z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-] = \frac{1}{2} [z_+^2 \nu_+ c_0 + z_-^2 \nu_- c_0] \\ &= \frac{1}{2} [1^2 \cdot 2 \cdot 0.1 + 2^2 \cdot 1 \cdot 0.1] = \frac{1}{2} [0.2 + 0.4] = 0.3 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Pues bien, el efecto de esta disolución, 0.1 M de Na_2SO_4 en algunas propiedades termodinámicas es el mismo que el de una disolución 0.3 M de NaCl y esto se explica porque ambas disoluciones coinciden en fuerza iónica.

Si la contribución de Lewis y Randall fue en 1921 la de Debye y Hückel fue en 1923. Gracias al modelo desarrollado por éstos últimos el cálculo de los coeficientes de actividad puede llevarse a cabo teóricamente, según la expresión:

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

Aquí, la concentración de la disolución está implícita en la definición de κ . Si desarrollamos los términos de esta ecuación y la expresamos en función de la fuerza iónica obtenemos:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I}$$

Donde el valor de A depende de las unidades utilizadas para la concentración ($0.509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$ para la concentración molal ó $0.510 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$ para molaridades).

Aquí surge un problema. Las disoluciones se rigen por un principio de electroneutralidad:

$$\sum_i z_i c_i = 0$$

Que supone la imposibilidad de modificar independientemente la concentración de un único ión por lo que, experimentalmente no es posible medir ni el coeficiente de actividad γ_i , ni cualquier otra propiedad termodinámica de un ión simple. Para evitar esta dificultad y poder comparar los datos obtenidos teóricamente con datos experimentales se define el coeficiente de actividad media:

$$\gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}$$

Incorporando esta definición en los resultados de Debye-Hückel obtenemos la que se conoce como ley límite de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -z_+ |z_-| A \sqrt{I}$$

Esta ecuación es una de las piezas más significativas de la parte iónica de la electroquímica. Podemos calcular parámetros de un sistema complejo a partir de argumentos muy simples: el disolvente es un medio de constante dieléctrica ϵ (no se presupone ningún tipo de estructura), las fuerzas que intervienen están sujetas a la ley de Coulomb y los iones son cargas puntuales. A todo esto, ¿por qué se le llamará ley límite?

Ejercicio: En la tabla adjunta se ofrecen datos de coeficientes de actividad media, γ_{\pm} , para KCl y CaCl_2 a distintas concentraciones molales. Realice los cálculos pertinentes para rellenar los huecos.

	KCl		
Molalidad / mol kg^{-1}	0.001	0.10	1.00
γ_{\pm} (Experimental)	0.966	0.770	0.607
I / mol kg^{-1}			
γ_{\pm} (Teórico)			

	CaCl_2		
	0.001	0.10	1.00
	0.888	0.524	0.725