

3

TEORÍA DE ONSANGER

- 3.1** Interacciones ion-ion y ion-disolvente
- 3.2** El potencial eléctrico en la vecindad de un ion
- 3.3** Fuerza de electrolitos completamente disociados



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



Trabajo realizado con el apoyo de Programa
UNAM-DGAPA-PAPIME, PE205917

AUTORES

Graciela Martínez Cruz
Antonio García Osornio
Victoria Oralia Hernández Palacios
María del Rocío Ramírez Salgado

DIRECCIÓN DE ARTE

Veronica Piña Morales

Veronica Piña Morales
Blanca Miriam Granados Acosta

ALUMNOS PARTICIPANTES

Marcos Osorio Rojas
Vanessa Lucas Gil
Diana Ramírez Cruz
Luis Eliacim Rivera Cabrera

Lars Onsanger, químico noruego, realizó importantes contribuciones en los estudios de los efectos de las interacciones ion-ion y ion-disolvente, procesos que perturban la conductividad. Para un mejor entendimiento de esta teoría se introducen algunos elementos de la teoría de Debye-Hückel, que son necesarios y se presentan en la siguiente sección.

3.1 Interacciones ion-ion y ion-disolvente

Los electrolitos fuertes se disocian completamente en disoluciones acuosas, sin embargo, los iones no son totalmente libres para moverse independientemente uno de otro a través del disolvente, excepto cuando están infinitamente diluidas. Una forma de explicar el comportamiento de una disolución que contiene iones de un electrolito, es suponer que los iones se mueven al azar debido a un movimiento bastante violento. A pesar de esta condición, existen las fuerzas coulombianas que ejercen su influencia en cierta medida en las interacciones electrostáticas entre catión y anión, los cuáles estarán rodeados en un determinado tiempo por una "atmósfera de iones" que contiene una proporción relativa de iones que llevan carga de un signo opuesto al ion central. En otras palabras, la teoría de Debye-Hückel determina que cada ion es rodeado por una atmósfera de contraiones (iones de carga opuesta), o sea un catión es rodeado por aniones; y un anión es rodeado por cationes. Los iones de carga opuesta se atraen entre sí, como resultado de ello, los cationes y aniones no están distribuidos uniformemente en la disolución sino que los aniones tienden a localizarse próximos a los cationes y viceversa. Globalmente, la disolución es eléctricamente neutra, pero en la cercanía de un ión, hay un exceso de contraiones. En promedio un ion determinado tiene próximos más contraiones que iones de su misma carga, que van y vienen en todas direcciones. Esta nube, se considera de forma esférica de carga opuesta que rodea al ion central, y es conocida, como ya se dijo anteriormente atmósfera de contraiones, Fig. 3.1.

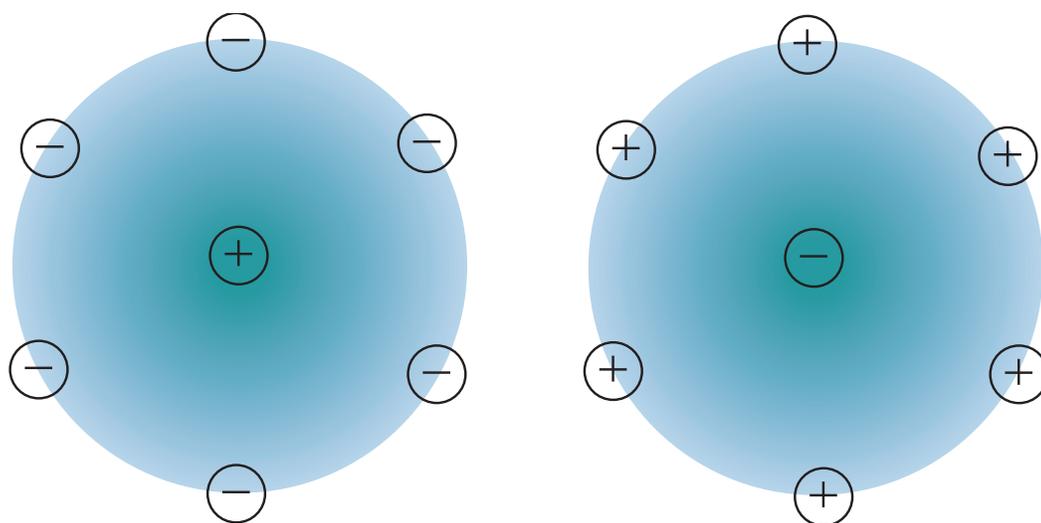


Figura 3.1. Atmósfera de contraiones

El movimiento de iones bajo la influencia de un campo aplicado va a ser lento y sujeto a la interrupción por el movimiento iónico. Bajo la influencia de dicho campo, el movimiento de la atmósfera ocurre en una dirección opuesta al ion central, dando lugar a la descomposición continua y a la reestructuración de la atmósfera, donde se producen en una sola dirección a través de las disoluciones. El tiempo transcurrido entre la reestructuración de la atmósfera y el movimiento del ion central hace que la atmósfera quede distribuida asimétricamente alrededor del ion central causando una atracción de este último en una dirección opuesta a la de su movimiento. Esto se conoce como el efecto de asimetría o de relajación. Además, los iones centrales experimentan un impedimento viscoso para su movimiento a causa de iones solvatados de la atmósfera, la cual va en dirección opuesta al ion central, produciendo un movimiento del disolvente, también en dirección opuesta, este fenómeno se conoce como efecto electroforético. Figura 3.2 (Castellan, 1987).

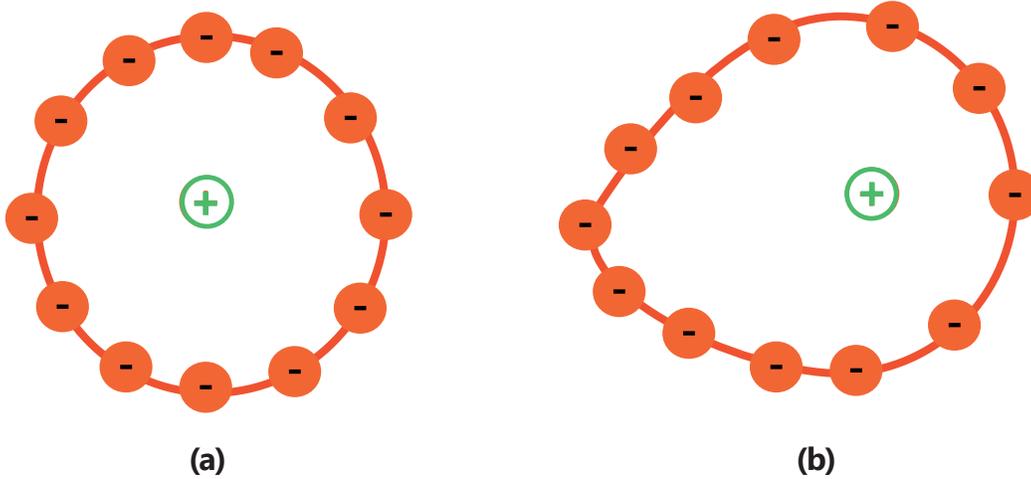
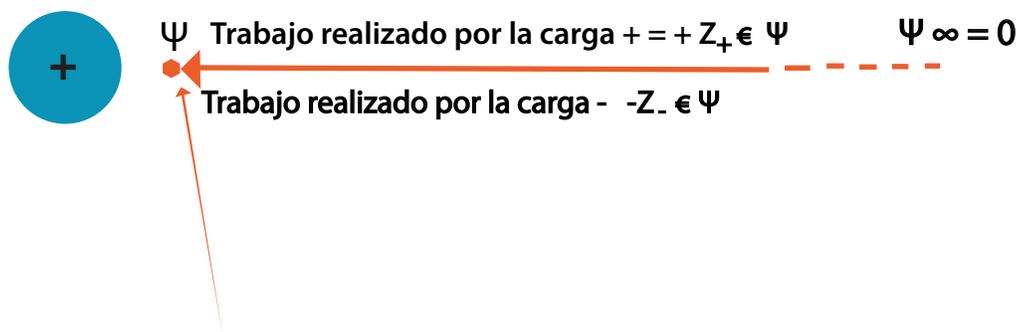


Figura 3.2. Efecto de asimetría: (a) Sin campo. (b) Con campo

Tales interacciones evidentemente deben aumentar en importancia al incrementar la concentración del electrolito. En otra situación extrema, la atracción interiónica puede llegar a ser tan grande que la formación de pares iónicos discretos puede ser considerable. Las condiciones más favorables para tal comportamiento son las altas concentraciones de los electrolitos y la alta valencia de sus iones. Por consiguiente, es importante distinguir entre una ionización completa y una disociación completa. Algunos pares iónicos consisten en iones asociados, la formación de los cuales debe ser considerado como un tiempo promedio entre dichos pares. Es decir, aunque es una entidad inestable y transitoria, sin embargo, tiene una vida de gran duración de tal forma que puede experimentar un número de colisiones cinéticas antes de intercambiar una pareja de iones.

3.2 El potencial eléctrico en la vecindad de un ion

Por definición, el potencial eléctrico ψ , de un punto determinado, es el trabajo realizado para llevar una unidad de carga positiva desde el infinito (donde $\psi=0$) hasta este punto, Fig. 3.3.



Punto en la vecindad del catión, donde el potencial = ψ

Figura 3.3. El trabajo realizado por las cargas desde el infinito ($\psi^\infty=0$) hasta un punto cercano del ion, donde el potencial = ψ . (Crow, 1988)

La concentración de iones positivos y negativos (N_+, N_-) en el punto donde se puede encontrar el potencial ψ a través de la ley de distribución de Boltzmann.

$$N_+ = N_+^0 e^{-\left(\frac{z_+ \epsilon \psi}{kT}\right)} \quad (3.1.a)$$

$$N_- = N_-^0 e^{+\left(\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}\right)} \quad (3.1.b)$$

Donde ϵ es la unidad de carga de un electrón, k es la constante de Boltzmann, z_-, z_+ el número de cargas transportadas por iones positivos y negativos, respectivamente, y N_-^0, N_+^0 es el número de iones de cada tipo por unidad de volumen en la masa.

Se aprecia en estas ecuaciones la consistencia con el hecho esperado, de que hay en promedio, más iones negativos que positivos en las proximidades de un ion positivo dado y viceversa.

La densidad eléctrica (ρ) en el punto donde el potencial es ψ , el cual es el exceso de electricidad positiva o negativa por unidad de volumen en este punto. Para el presente caso esto debe ser:

$$\rho = N_+ z_+ \epsilon - N_- z_- \epsilon \quad (3.2.a)$$

$$N_+^0 z_+ \epsilon e^{-\left(\frac{z_+ \epsilon \psi}{kT}\right)} - N_-^0 z_- \epsilon e^{+\left(\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}\right)} \quad (3.2.b)$$

Para el caso más simple de un electrolito 1:1

$$z_+ = z_- = 1$$

$$N_+^0 = N_-^0 = N_i$$

por lo tanto

$$\rho = N_i \epsilon \left[e^{-\left(\frac{\epsilon \psi}{kT}\right)} - e^{\left(\frac{\epsilon \psi}{kT}\right)} \right] \quad (3.3)$$

Si se supone que $\epsilon \psi / kT \ll 1$, los dos términos exponenciales pueden expandirse y se pueden despreciar todos los términos, excepto los primeros, de modo que la ecuación (3.3) se convierte en:

$$\rho \sim - 2N_i \left[\frac{\epsilon^2 \psi}{kT} \right] \quad (3.4)$$

Para el caso más general en $z_+ = z_- \neq 1$, la ecuación 3.4 al modificarla, se convierte en:

$$\rho \sim - \sum N_i z_i^2 \left[\frac{\epsilon^2 \psi}{kT} \right] \quad (3.5)$$

El potencial electrostático y la densidad de carga también se relacionan en la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.6)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$) y ϵ es la permitividad relativa, o la constante dieléctrica del disolvente, x, y, z son las coordenadas rectangulares del punto en el cual el potencial es ψ . En términos de la ecuación (3.6) en coordenadas polares se convierte en

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.7)$$

Sustituyendo ρ en la ecuación (3.5) se obtiene:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta \psi}{\delta r} \right) = \frac{\epsilon^2 \psi}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum N_i z_i^2 \quad (3.8)$$

Donde se expresara como $\kappa^2 \psi$ y donde

$$\kappa = \left[\frac{\epsilon^2 \sum N_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Para lo cual $N_i = N C_i$, donde N es el número de Avogadro y C_i es la concentración del ion en mol m^{-3} .

Por consiguiente

$$\kappa = \left[\frac{\epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum C_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\kappa = \left[\frac{2\epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

Como se puede observar la ecuación anterior contiene el término $1/2 \sum C_i z_i^2$, que no es otra cosa que la expresión de la fuerza iónica (I)

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (3.12)$$

Donde m_i representa la concentración en molalidad (mol/kg)

Ahora bien, si C_i está en mol m^{-3} es necesario remplazar por c_i que está en mol L^{-1} , entonces

$$N_i = 10^3 N c_i \quad (3.13)$$

Si la disolución, posee tal dilución que permite que 1L de disolvente puro sea igual a 1kg, como es el caso del agua, se puede escribir

$$N_i = 10^3 N m_i \quad (3.14)$$

La ecuación 3.11 resulta

$$\kappa = \left[\frac{2 \times 10^3 \epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

ó

$$\kappa = \left[\frac{2 \times 10^3 \epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \frac{1}{2} \right]^{1/2} \sqrt{I} \quad (3.16)$$

Regresando a la ecuación (3.8) su solución toma la forma

$$\psi = \frac{A e^{-\kappa r}}{r} + \frac{A' e^{\kappa r}}{r} \quad (3.17)$$

en la que A, A' son constantes de integración. El segundo término puede ser despreciado, ya que cuando $r \rightarrow \infty$ entonces $\psi = 0$, por consiguiente A' debe de ser cero, resultando:

$$\psi = \frac{A e^{-\kappa r}}{r} \quad (3.18)$$

Y desde

$$\kappa^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.19)$$

Sustituyendo ψ para la ecuación (3.18) en la expresión

$$\rho = -\kappa^2 \psi \epsilon_0 \epsilon \quad (3.20)$$

Se obtiene

$$\rho = -A \frac{\kappa^2 \epsilon_0 \epsilon}{r} e^{-\kappa r} \quad (3.21)$$

Por electroneutralidad, la carga negativa total de la atmósfera es $-z_i \epsilon$. La carga total de la atmósfera se determina considerando la carga que lleva la capa esférica de espesor dr y la distancia r . De esta manera, integrando desde la distancia más cercana a los iones de la atmósfera y el ion central hasta el infinito, Fig. 3.4.

De esta forma

$$\int_a^\infty 4\pi r^2 \rho dr = -z_i \epsilon \quad (3.22)$$

Por lo tanto,

$$Ak^2 \epsilon_0 \epsilon \int_a^\infty 4\pi e^{-\kappa r} dr = z_i \epsilon \quad (3.23)$$

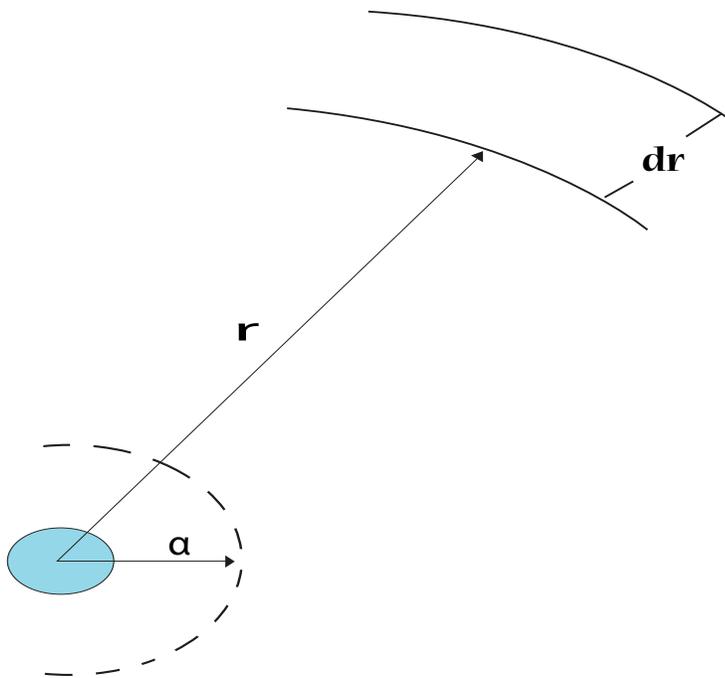


Figura 3.4. Modelo del cálculo de carga de un ión de la atmósfera con respecto al ión central.

Integrando por partes, resulta que A es

$$A = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.24)$$

De modo que el potencial puede ser expresado por:

$$\psi = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right) \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \quad (3.25)$$

Cuando r se aproxima a a, la distancia de la ecuación de máxima aproximación, se convierte en:

$$\psi = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \right) \left(\frac{1}{1 + \kappa a} \right) = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \right) - \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.26)$$

o en condiciones más generales

$$\psi = \pm \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \right) \mp \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.27)$$

Ahora es claro que ψ se compone de dos contribuciones, una que es debida al propio ion

$$\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \quad (3.28)$$

Y otro dado por

$$\left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.29)$$

Este último término representa el potencial del ion debido a su atmósfera. Con esto se tiene una imagen física del significado de κ . La expresión

$$\left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.30)$$

El término final del lado derecho de la ecuación (3.27) corresponde a $1/a$, es decir

$$\left(\frac{1 + \kappa a}{\kappa} \right) \quad (3.31)$$

es el radio efectivo de la atmósfera iónica (a).

Así, el efecto de la atmósfera sobre el potencial del ion central es equivalente al efecto de la misma carga distribuida sobre una esfera de radio $(1/(\kappa+a))$ alrededor del ion central. El hecho, es que el término $1/\kappa$ es la cantidad que se define generalmente como el espesor de la atmósfera de contracciones, esto es razonable en soluciones diluidas donde $1/\kappa \gg a$, pero se vuelve no real en disoluciones más concentradas en la medida en que un valor calculado de $1/\kappa$ puede ser menor de a , lo que implica que la atmósfera reside en una distancia menor que la distancia de máxima aproximación, también se denota que κa es la relación entre el diámetro del ion y el radio de la atmósfera, (Crow, 1988).

3.3 Fuerza de electrolitos completamente disociados.

Lars Onsager estableció la formulación y evaluación cuantitativa de los efectos de relajación y electroforéticos (Sección 3.1). Dado que estas son funciones de la naturaleza de las atmósferas iónicas, es de esperar que las expresiones resultantes de la teoría de Debye-Hückel tengan alguna importancia en tal formulación. Se ha desarrollado alguna variación en la expresión original derivada por Onsager: en parte esto ha surgido debido a los cambios y la racionalización de las unidades. La conductividad iónica de una especie catiónica en una solución muy diluida de un electrolito fuerte puede expresarse como:

$$\lambda_+ = \lambda_+^0 - \left[|z_+ z_-| \left(\frac{\epsilon^2 N}{12\pi\epsilon\epsilon_0 R T} \right) \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \lambda_+^0 + \left(\frac{F^2 z_+}{6\pi \eta N} \right) \right] \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (3.32)$$

Donde:

$$q = \frac{|z_+ z_-| (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{(|z_+| + |z_-|)(|z_+| \lambda_-^0 + |z_-| \lambda_+^0)} \quad (3.33)$$

De modo que, si $\kappa a < 1$ y κ se sustituye por su expresión en la ecuación (3.16)

$$\lambda_+ = \lambda_+^0 - \left(\frac{2 * 10^3 N^2 \epsilon^2}{\epsilon\epsilon_0 R T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[|z_+ z_-| \left(\frac{\epsilon^2 N}{12\pi\epsilon\epsilon_0 R T} \right) \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \lambda_+^0 + \left(\frac{F^2 z_+}{6\pi \eta N} \right) \right] \sqrt{I} \quad (3.34)$$

Dado que es expresión complementaria a la ecuación (3.34) puede escribirse en términos de λ^0_+ y λ^0_- , y la adición de λ_+ y λ_- dan la conductividad molar de acuerdo con el principio de Kohlrausch, es decir:

$$\Lambda = \Lambda_0 - B \left[|z_+ z_-| \left(\frac{\epsilon^2 N}{12\pi\epsilon\epsilon_0 RT} \right) \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \Lambda_0 + \frac{F^2 ([z_+] + [z_-])}{6\pi \eta N} \right] \sqrt{I} \quad (3.35)$$

Donde B es el factor de la ecuación de Debye- Huckel.

Para un electrolito 1:1 $q=0.5$ y $[z_+]=[z_-]=1$, de manera que para el agua como disolvente a 298 K, usando $\epsilon=78.5$ y $\eta=8.937 \times 10^{-4} \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ (0.008937 poise) la ecuación (3.35) se puede expresar en términos de los valores para las diversas constantes como:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (3.290 \times 10^9) [2.381 \times 10^{-10} (0.294) \Lambda_0 + 1.842 \times 10^{-12}] C^{1/2}$$

Por lo tanto:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0.23\Lambda_0 + 6.060 * 10^{-3}) C^{1/2} \quad (3.36)$$

Para Λ en unidades $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

O, en general:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda_0 + B_2) C^{1/2} \quad (3.37)$$

Que es la misma forma que la ley empírica de la raíz cuadrada (ecuación (1.7)) encontrada por Kohlrausch.

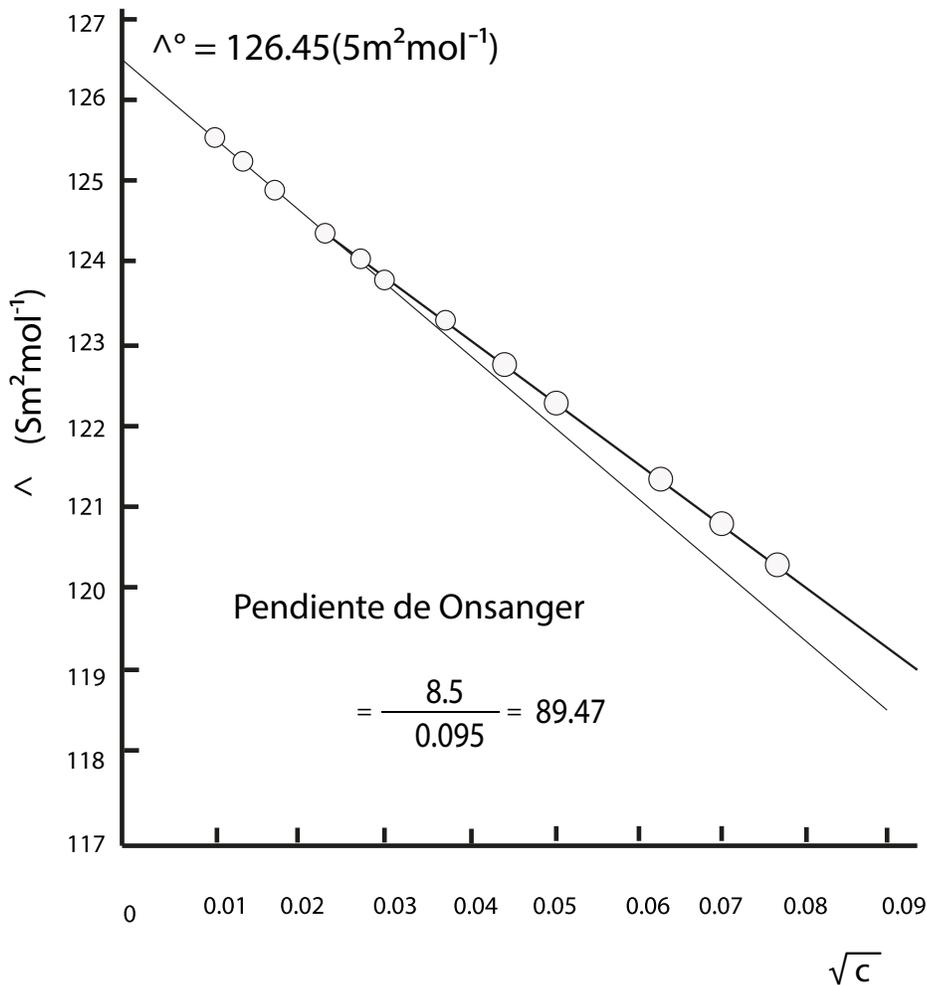


Figura 3.5 Gráfica experimental de conductividad molar vs raíz cuadrada de la concentración para el cloruro de sodio en agua a 298 K, (Crow, 1988).

En la ecuación (3.37) se les han puesto a las constantes los subíndices 1 y 2 unidos para distinguirlos de la constante B de Debye-Huckel, pero para enfatizar su relación con esa constante.

En la Fig. 3.5 se muestra un ejemplo de la variación de los valores Λ_c determinados experimentalmente como una función de $C^{1/2}$ para un electrolito 1:1. La relación de Onsanger es una limitante en el sentido de que sólo es válida para electrolitos 1:1 a concentraciones menores que 0.02M, las desviaciones que se acentúan a concentraciones más altas como se muestran en este gráfico, debido a que las interacciones electrostáticas son más fuertes y este modelo de la ecuación de Onsanger no describe esta propiedad. La pendiente teórica de Onsanger se puede calcular a partir de la ecuación (3.36) como:

$$0.23 \Lambda_0 + 60.60 = 89.68 \left(\frac{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{\text{mol}^{1/2} \text{dm}^{-3/2}} \right)$$

El cual coincide con el valor indicado para la pendiente límite en la figura (3.5). Las desviaciones para electrolitos con valencia más alta se producen a concentraciones aún menores. Los electrolitos con una valencia igual o superior a 4, muestran desviaciones negativas marcadas. Estos se atribuyen a la asociación de iones y se distinguen de las desviaciones positivas asociadas con las deficiencias de la ecuación de Onsager.

El reordenamiento de la ecuación (3.37) da:

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda_c + B_2 C^{1/2}}{1 - B_1 C^{1/2}} \quad (3.38)$$

Shedlovsky 1988 (cit. en Crow 1988 p.62), observó que el valor de Λ_0 calculado a partir de la ecuación anterior no era constante, pero mostró una variación casi lineal con la concentración. La función de extrapolación lineal es:

$$\Lambda_0' = \frac{(\Lambda_c + B_2 \sqrt{C})}{(1 - B_1 \sqrt{C})} \quad (3.39)$$

Cuando grafica la conductividad Vs la concentración, se obtiene otro valor de Λ_0 cuando se extrapola a concentración cero. Este valor puede definirse en términos de una relación empírica:

$$\Lambda_0 = \frac{(\Lambda_c + B_2 \sqrt{C})}{(1 - B_1 \sqrt{C})} - b C \quad (3.40)$$

Donde b es una constante empírica.

El reordenamiento de la ecuación (3.40) produce:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda_0 + B_2) \sqrt{C} + b C (1 - B_1 \sqrt{C}) \quad (3.41)$$

Esta ecuación es válida para una serie de electrolitos hasta una concentración de 0.1 M.

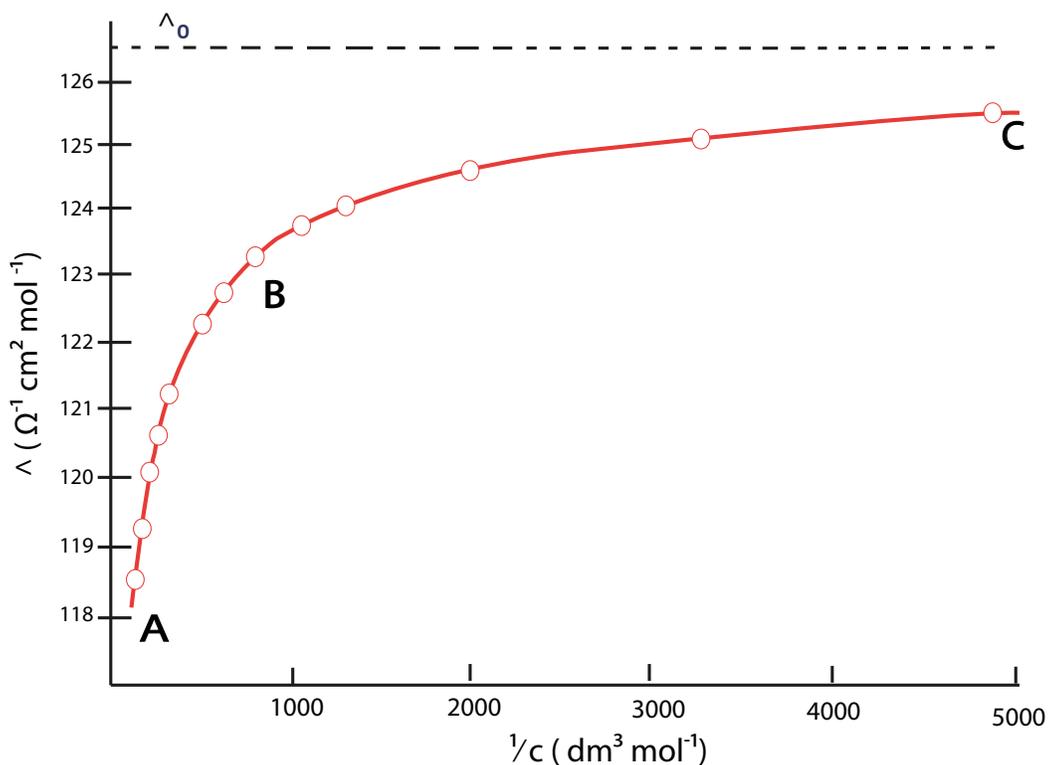


Figura 3.5 Gráfica de la conductividad molar experimental vs dilución para un electrolito fuerte, completamente ionizado (cloruro de sodio) en agua a 298 K (Crow, 1988).

En conclusión, podemos ver que la conductividad molar (Λ) en una solución ideal de un electrolito fuerte es dependiente de la concentración. Un acercamiento a esta condición se hace en una disolución muy diluida como se ve en la porción BC de la gráfica de Λ contra la dilución, de la Figura 3.5 para las soluciones de cloruro de sodio en agua a 298 K. Sobre la región AB se producen extremas desviaciones de la idealidad y, con el aumento de la concentración, las interacciones ion-ion y ion-disolvente se vuelven más y más significativas. Sobre esta región podemos definir un coeficiente g_Λ de conductividad por:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = g_\Lambda \quad (3.42)$$

Referencias bibliográficas

1. Castellan, G.W. (1987) **Fisicoquímica**. 2a Ed. Addison Wesley, México.
2. Crow, D.R. (1988) **Principles and Applications of Electrochemistry**. 3a Ed. Chapman & Hall. Great Britain.
3. Hamann, C.H., Hamnett, A., Vielstich, W. (2007) **Electrochemistry**. 3a Ed. Wiley-VCH. Germany.



Atribución-NoComercial-CompartirIgual
CC BY-NC-SA