

# Llei de Debye-Hückel de les dissolucions d'electròlits

Debye, P. J. W., and Hückel, E. A. A. J., "Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. (On the theory of electrolytes. I. Freezing point depression and related phenomena)", *Physikalische Zeitschrift*, 24 (1923) 185-206.

## Antecedents: teoria de la dissociació electrolítica de Svante A. Arrhenius

- Els electròlits, en dissolució o fosos, es dissocien parcialment en ions carregats elèctricament: la càrrega total sobre els ions positius és igual a la càrrega total sobre els ions negatius. La dissolució en el seu conjunt és neutra.
- Els ions són els àtoms o grups d'àtoms que formen els radicals dels electròlits, els quals resten sense modificació en les substàncies químicament anàlogues (grup  $\text{SO}_4^{2-}$  en els sulfats, grup  $\text{NO}_3^-$  en els nitrats, etc.). La càrrega de l'ió és igual a la seva valència i és negativa (anions) per als no metalls i radicals no metàl·lics i positiva (cations) per als metalls.
- Els ions actuen entre ells i amb les molècules no dissociades de forma independent. A més, constitueixen partícules distintes amb propietats físiques i químiques característiques.
- La dissociació d'un electròlit és un procés reversible: els ions es poden unir de nou per formar les molècules del compost corresponent. En diluir la dissolució, els ions estan més separats, és més difícil que es puguin unir per formar novament molècules, i, per tant, l'equilibri entre els ions i les molècules no dissociades es desplaça en el sentit d'augmentar la proporció d'ions. Únicament a dilució infinita l'electròlit estaria totalment dissociat.



Svante A. Arrhenius  
Premi Nobel de Química 1903

Arrhenius, Svante A., "Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe (On the Dissociation of Substances Dissolved in Water)", *Z. Phys. Chem.*, 1 (1887) 631-648.

## Interaccions electroestàtiques i coeficient d'activitat

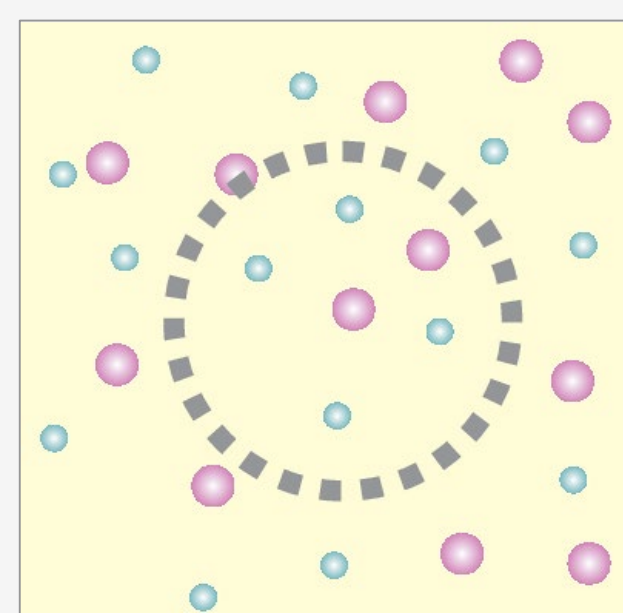
- Per a una dissolució en presència d'espècies iòniques, la desviació de la idealitat es pot atribuir a les interaccions del tipus ió-ió.
- El potencial químic d'un component en una dissolució diluïda ideal ( $\mu_i^{id}$ ) i en una de real ( $\mu_i$ ) és:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^o + RT \ln c_i/c^o \quad ; \quad \mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i c_i/c^o \quad \gamma_i = \text{coeficient d'activitat que dona la desviació de la idealitat}$$

- Per a una dissolució de diferents electròlits, la variació de l'energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) del procés per convertir una dissolució diluïda ideal en una dissolució diluïda real, es pot expressar com:

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad \text{a } T \text{ i } p \text{ constants}$$

- Això està associat al procés de carregar els ions des de càrrega 0 a la càrrega iònica,  $z_i$ , corresponent. Per tant, es considera que de mitjana tots els ions de la mateixa espècie estan dins del mateix entorn electroestàtic.



- Aleshores, com la variació de l'energia de Gibbs del procés ( $\Delta G$ ), a  $T$  i  $p$  constants, és el treball de càrrega de tots els ions,  $W_i$ , la relació per a cadascun dels coeficients d'activitat dels ions és:

$$\ln \gamma_i = \frac{N_A}{RT} W_i$$

## Treball involucrat en la càrrega d'un ió

- El treball necessari per carregar un ió esfèric dins de l'atmosfera iònica es pot trobar com el procés de càrrega de l'ió dins de l'atmosfera iònica de 0 a la seva càrrega iònica,  $z_i e$ :

$$W_i = \int_0^{z_i e} \psi_i dq_i = - \int_0^{z_i e} \left\{ \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{\kappa}{1+\kappa a_i} \right) \right\} dq_i = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{\kappa}{1+\kappa a_i} \right)$$

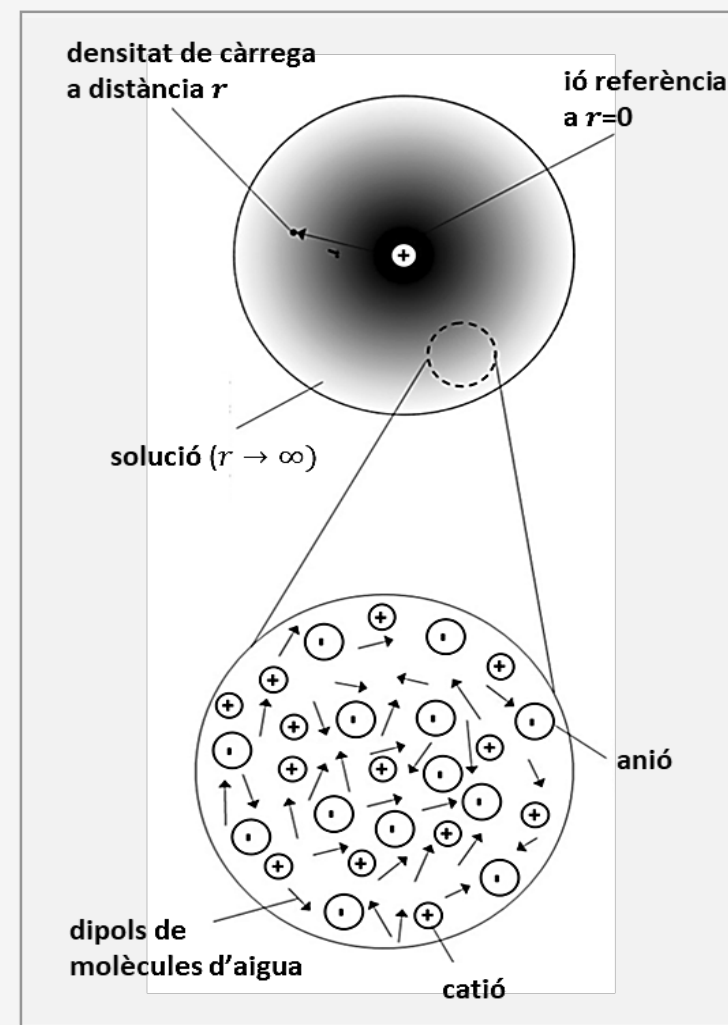
- Aleshores, el coeficient d'activitat es pot relacionar amb aquest treball:

$$\ln \gamma_i = - \frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r RT} \left( \frac{\kappa}{1+\kappa a_i} \right)$$

- Com que no es poden mesurar les propietats iòniques dels ions sols, s'han de mesurar per parelles, i s'introdueix el coeficient d'activitat iònic mitjà ( $\gamma_{\pm}$ ).

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad \rightarrow \quad \ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r RT} \left( \frac{\kappa}{1+\kappa a} \right)$$

$\nu = \nu_+ + \nu_-$ , nombre d'ions + i - que té un electròlit fort en dissociar-se



On s'ha fet servir la condició d'electroneutralitat:  $|z_+ \nu_+| = |z_- \nu_-|$  i suposant que  $a_+ = a_- = a$

## Limitacions del model

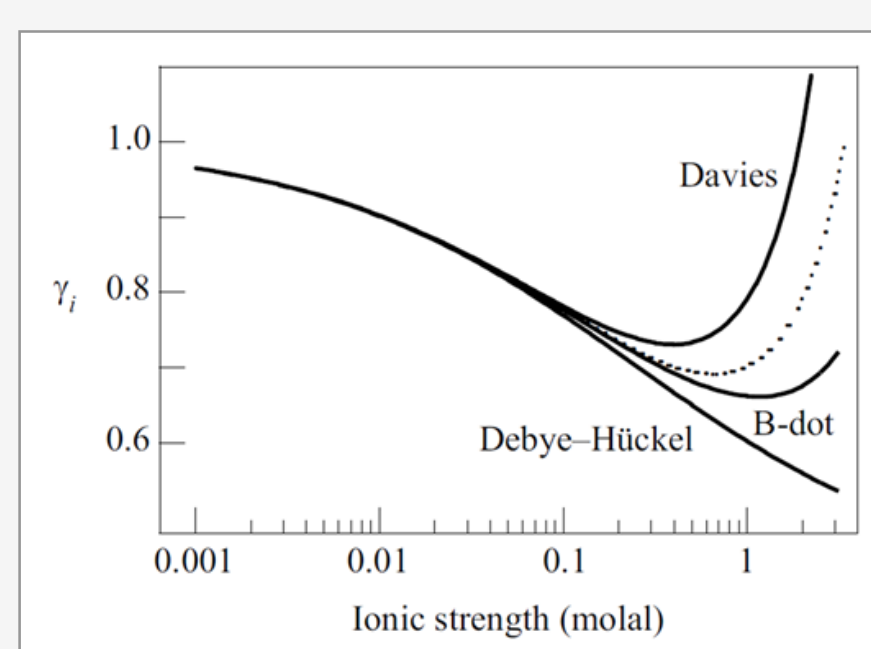
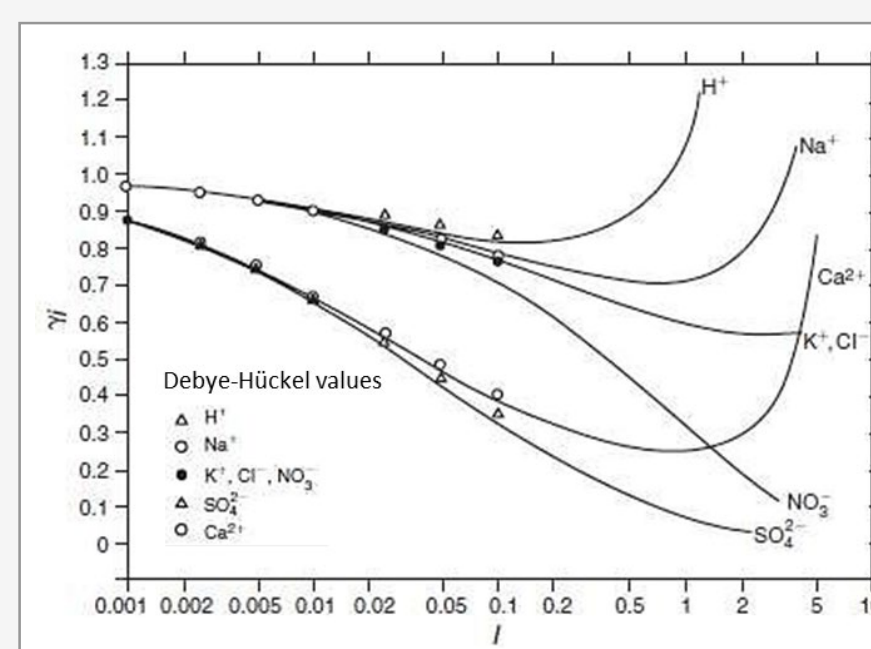
- La dependència logarítmica és sempre negativa; per tant, el coeficient d'activitat iònic mitjà és sempre  $< 1$ .
- El coeficient d'activitat és sempre una funció decreixent amb la força iònica.

- La comparació amb els valors experimentals només és vàlida per a dissolucions diluïdes (0,005 M per a la llei límit i 0,1 M per a la llei estesa). A partir d'un cert valor de la força iònica, el coeficient d'activitat assoleix un mínim i comença a créixer.

- S'han proposat diverses correccions semiempíriques. La més emprada és l'equació de Davies:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \left( \frac{\sqrt{I/M}}{1+\sqrt{I/M}} - 0,3 I/M \right) \quad \text{vàlida fins a } I \leq 0,5 \text{ M}$$

- S'han fet esforços per trobar equacions més rigoroses basades en expansions del Virial (correccions de Pitzer) o amb mètodes de simulació.

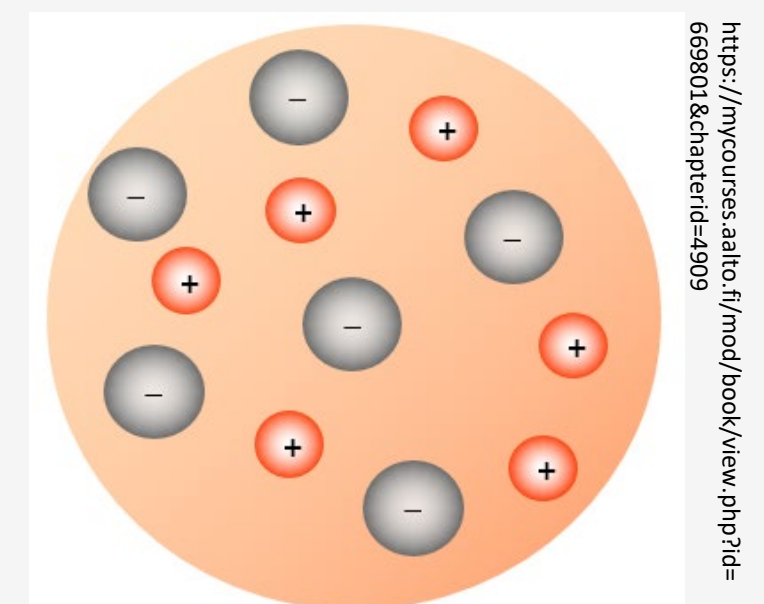


- Davies, Cecil W., "The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates", *J. Chem. Soc.*, (1938) 2093-2098.

- Pitzer, Kenneth S., and Simonson, John M., "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations", *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3005-3009.

## Hipòtesis del model de Debye-Hückel

- En una dissolució d'electròlits, les úniques interaccions que es consideren són les forces electroestàtiques de tipus colombià (ió-ió), no es consideren altres tipus de forces intermoleculares.
- La dissolució en el seu conjunt és elèctricament neutra.
- Tots els ions d'una mateixa espècie estan envoltats per un mateix entorn, cosa que implica que el potencial electroestàtic a la seva superfície i, consegüentment, el treball elèctric necessari per carregar-los sigui el mateix per a tots.
- Els ions es consideren càrregues elèctriques no polaritzables.
- Les càrregues elèctriques segueixen la distribució de Maxwell-Boltzmann.
- El conjunt d'ions i molècules que envolten un ió donat se substitueix per una atmosfera iònica, que consisteix en una distribució contínua de càrrega no uniforme de simetria esfèrica, igual en valor absolut a la càrrega de l'ió que envolta i de signe oposat.
- La constant dielèctrica de la dissolució es considera la mateixa que la del dissolvent pur.
- L'energia electroestàtica causada per les interaccions ió-ió és molt més petita que l'energia tèrmica de les molècules.



Atmosfera iònica al voltant d'un ió central

## Potencial de l'atmosfera iònica

### Equació de Poisson-Boltzmann

Potencial de camp mitjà creat per a una atmosfera iònica que segueix la distribució de Maxwell-Boltzmann.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = \sum_i \left\{ n_i^* z_i \exp \left( - \frac{z_i e \psi(r)}{k_B T} \right) \right\} \quad \begin{matrix} \rho(r) = \text{densitat de càrrega} \\ \epsilon_r = \text{constant dielèctrica del dissolvent pur} \\ n_i^* = \text{densitat mitjana} \end{matrix}$$

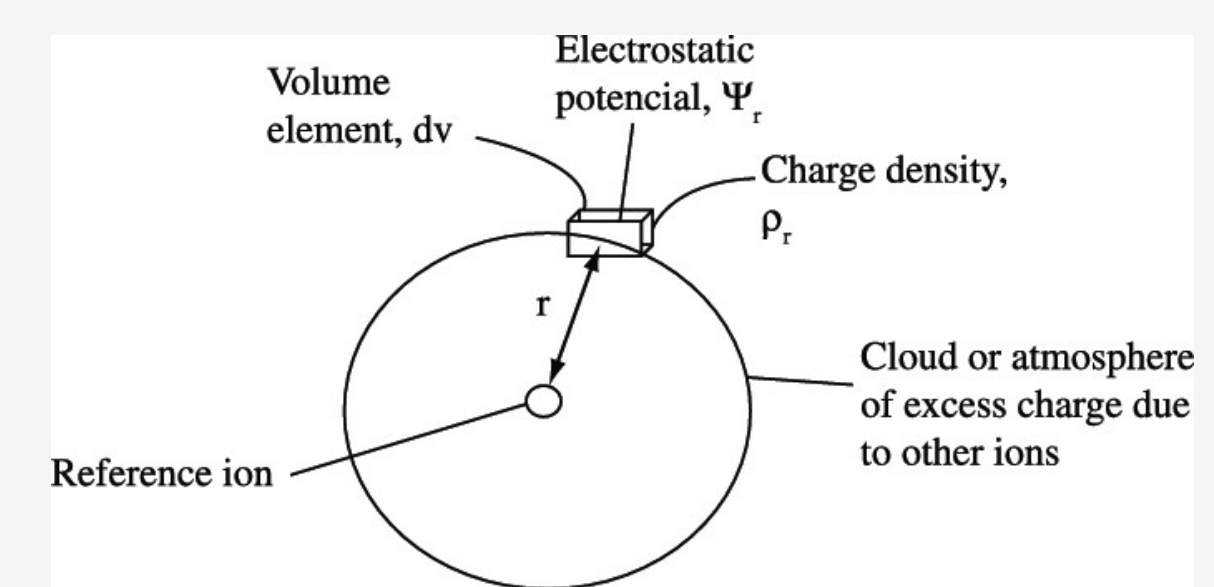
Quan l'energia tèrmica ( $k_B T$ )  $\gg$  que la interacció electroestàtica ( $z_i e \psi$ ), el potencial electroestàtic a una distància  $r$ , al voltant d'un ió determinat "i" de radi  $a_i$  és:

$$\psi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\exp(-\kappa(r-a_i))}{r(1+\kappa a_i)}, \quad \kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \sum_i n_i^* z_i^2$$

$\kappa^{-1}$  = longitud de Debye, relacionada amb l'amplada mitjana de l'atmosfera iònica

### Potencial de l'atmosfera iònica a la superfície de l'ió, $r = a_i$

$$\psi_i = - \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{\kappa}{1+\kappa a_i} \right)$$



Potencial de l'atmosfera iònica al voltant d'una càrrega elèctrica central

## Llei límit de Debye-Hückel

- S'introdueix el concepte de força iònica en escala de concentracions molars, que té en compte la quantitat de càrregues en valor absolut a la dissolució.

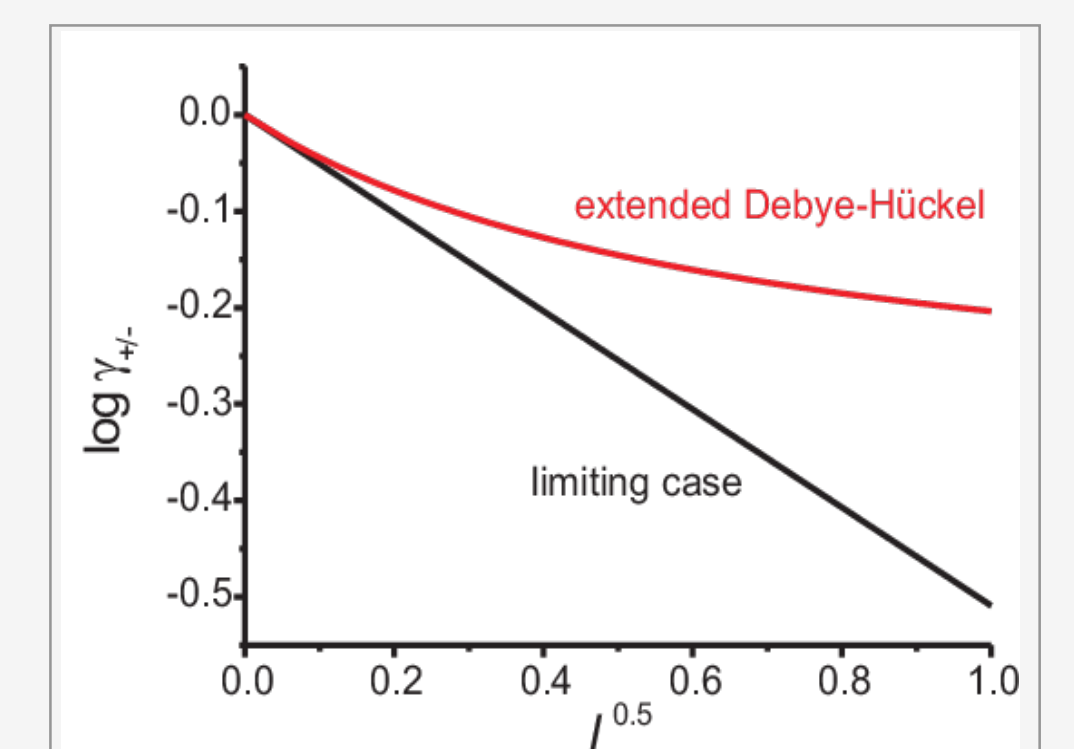
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

- La relació entre la longitud de Debye i la força iònica ve donada per:

$$\kappa^2 = \frac{2 \cdot 10^3 N_A e^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \quad \rightarrow \quad \kappa = B \sqrt{I}, \quad B = \left( \frac{2 \cdot 10^3 N_A e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right)^{1/2} \quad \text{per a } \text{H}_2\text{O a } 25^\circ\text{C} \quad \kappa(\text{nm}^{-1}) = 3,288 \sqrt{I/M}$$

- En l'escala decimal, el coeficient d'activitat iònic mitjà ve donat per la llei estesa de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \frac{A \sqrt{I/M}}{1 + B A \sqrt{I/M}}, \quad A = \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r RT \ln 10}$$



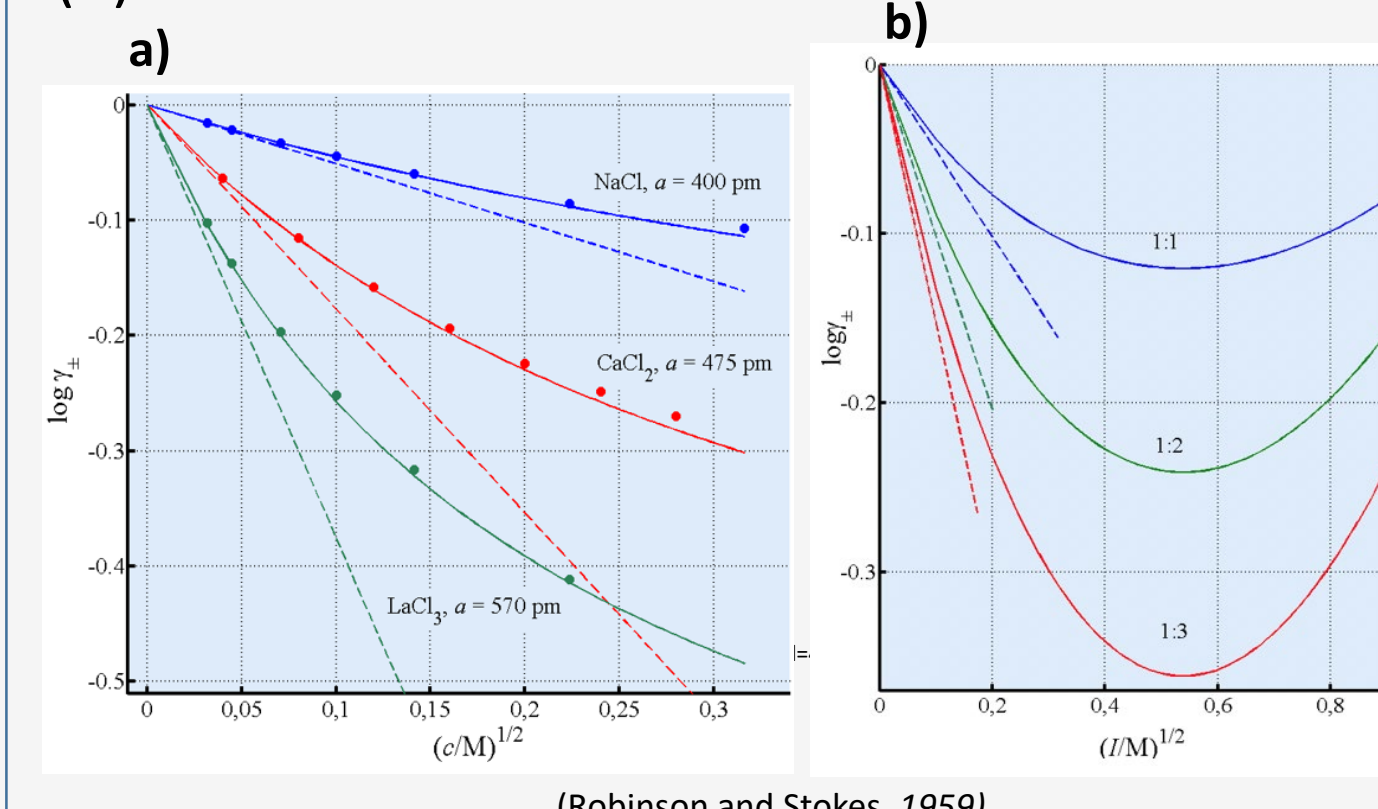
- Per a dissolucions diluïdes  $\kappa a_i \ll 1$ , i, per tant,  $B a \ll 1$ , la llei límit de Debye-Hückel és:

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

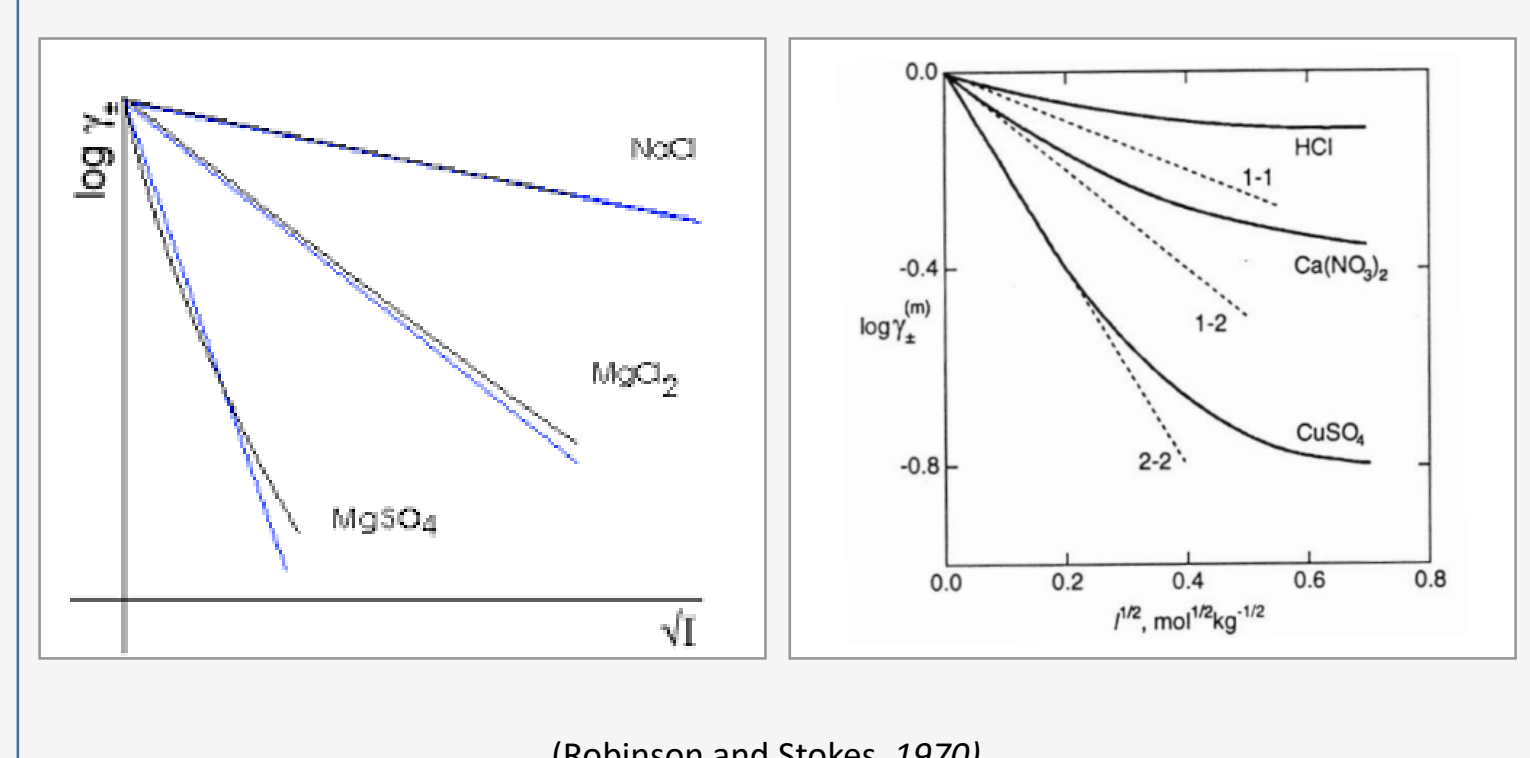
$A = 0,509$  per a  $\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$

## Comprovació experimental

Comparació de la llei límit de Debye-Hückel amb l'equació amb dades experimentals (a) i la fórmula de Davies per a electròlits 1:1, 1:2 i 1:3 (b).



Coefficients d'activitat mitjà en funció de la concentració per a alguns electròlits forts, aplicant la llei de Debye-Hückel (línia de color i discontinua) i amb dades experimentals.



(Robinson and Stokes, 1970)