

Conductividad en disoluciones electrolíticas.

1.- Introducción

2.- Conductores

3.- Definición de magnitudes

3.1- Conductividad específica κ

3.2 Conductividad molar Λ

4. Variación de la conductividad (κ , Λ) con la concentración

5.- Ley de la migración independiente de los iones

6.- Grado de disociación en función de conductividades

6.1- Relación α - Λ . Teoría de Arrhenius y mejoras

7.- Titulaciones (valoraciones) conductimétricas

1.- Introducción.

Se llama electrolito a la sustancia que en disolución acuosa produce iones. Como los iones son partículas cargadas, cuando se mueven en la disolución conducen la corriente eléctrica. Una corriente eléctrica implica siempre un movimiento de carga.

Electrolito fuerte (NaCl, HCl, MgSO₄, . .), débil (NH₃, CH₃COOH, . .)

2.- Conductores.

Electrónicos (Metales): la corriente eléctrica se debe al flujo de electrones.

Electrolíticos o iónicos (disoluciones iónicas): la corriente eléctrica se debe al movimiento de iones en la disolución.

La conductividad es una medida de la facilidad con la que una corriente eléctrica pasa a través de un conductor (dis. iónica).

Estamos interesados en la conductividad electrolítica. Sus principales características son:

La conducción va acompañada de transporte de materia (iones) y depende

Dimensiones y carga de los iones

Velocidad de los iones

Viscosidad del medio

Temperatura (conductividad aumenta con T porque disminuye la viscosidad del medio)

3.- Definición de magnitudes.

3.1- Conductividad específica κ .

En el caso de las disoluciones electrolíticas, la corriente es transportada por los iones de la disolución, los cuales se mueven en distintos sentidos (de acuerdo con el signo de su carga) bajo la acción del campo eléctrico producido por la diferencia de potencial aplicada. En este caso, el *conductor iónico* también puede considerarse como homogéneo (siempre y cuando no existan fuerzas mecánicas o viscosas aplicadas), y al igual que un conductor electrónico, seguirá la Ley de Ohm. $V = I R$.

- **Resistencia** al paso de la corriente: R (ohm $\equiv \Omega$): $R = \rho \frac{\ell}{A}$
- proporcional a la longitud del conductor, ℓ
- invers. proporcional a la sección, A
- resistividad, ρ , factor de proporcionalidad, característico de cada sustancia ($\Omega \text{ cm}$)

Consideremos la representación de una porción disolución, en la que la resistencia R correspondiente vendrá dada por: $R = \rho \frac{\ell}{A}$, donde ρ es la resistividad (en *ohm cm*) de la disolución, ℓ es la longitud (distancia entre los planos, en cm) del conductor y A es el área de la sección transversal (en cm^2) del conductor.

La inversa de la resistencia es la *conductancia* ($L=1/R$) cuya unidad son Siemens (S o Ω^{-1})

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{\ell} = \kappa \left(\frac{A}{\ell} \right) = \frac{1}{\text{cte celula}} \kappa (\Omega^{-1}, S) \quad \text{cte celula} = \left(\frac{\ell}{A} \right)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \left(\frac{\ell}{A} \right) = L \text{ cte celula} \quad (S \text{ cm}^{-1})$$

donde ρ es la resistividad y κ es la conductividad (específica) de la disolución (en $S \text{ cm}^{-1}$), definida como la inversa de la resistividad.

De acuerdo con la expresión de κ , la conductividad (específica) de una disolución, se define como la inversa de la resistividad específica (ρ) o como la conductancia de un cubo de disolución de electrolito de 1 cm^3 de lado ($\ell = 1 \text{ cm}$, $A = 1 \text{ cm}^2$).

Es una magnitud aditiva, lo que significa que en una disolución electrolítica, donde contribuyen tanto el soluto como el disolvente, se puede escribir:

$$\kappa_{\text{disolución}} = \kappa_{\text{soluto}} + \kappa_{\text{disolvente}}$$

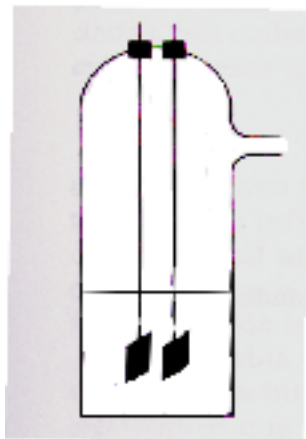
Para un mismo electrolito, la κ de sus disoluciones es función directa de la concentración de la disolución y de la T , $\kappa = f(c, T)$. Su valor depende del número de iones (concentración) por unidad de volumen, además de la naturaleza de los iones (electrolitos).

Como κ depende del movimiento de los iones y este depende de la temperatura, todas las medidas de conductividad han de ser a $T = \text{cte}$.

El conductímetro mide la conductancia $L=1/R$, pero como la constante de célula ya está incorporada, la lectura que se obtiene es la conductividad específica, κ .

La constante de celda (dispositivo que se llena con la disolución iónica.) es característica de cada celda de conductividad.

Se puede determinar midiendo la distancia ℓ entre los electrodos y el área A de éstos, o más correctamente midiendo la conductividad de una disolución de resistencia o conductividad conocida (KCl 0.01 M)



Calibrado del conductímetro. Determinación de la constante de célula del conductímetro.

La constante de célula de un conductímetro se calcula midiendo la conductividad específica (resistencia) de una disolución de KCl de concentración y conductividad conocidas.

Disolución de KCl 0,01 M (25 °C) de conductividad específica conocida.

La conductividad del KCl 0.010 M entre 20 y 30 °C, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\kappa = 1278 + (t-20,0) 27 \text{ S cm}^{-1} \quad \text{siendo } t \text{ la temperatura en } ^\circ\text{C}$$

3.2- Conductividad molar Λ .

En una disolución iónica la conductividad específica κ medida, depende de la concentración (nº de iones presentes) y es en definitiva, la conductancia de 1cm^3 de disolución ($\ell = 1 \text{ cm}$ y $A = 1\text{cm}^2$) y por tanto dependerá del nº de iones (cationes y aniones), es decir, de la concentración.

Por otra parte, también depende de la naturaleza del soluto (NaCl, BaCl₂).

Para normalizar la medida de la conductividad, se introduce la magnitud *conductividad molar* (Λ),

definida como: $\Lambda = \frac{\kappa}{c}$, donde c es la concentración molar (mol L^{-1}) del electrolito añadido.

Se define la conductividad molar como:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \text{ (S cm}^2\text{mol}^{-1}\text{)} \quad \text{unidades: } \kappa \text{ (en S cm}^{-1}\text{) y } c \text{ (en mol L}^{-1}\text{)}$$

$$\Lambda_m (\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}) = 1000 \frac{\kappa (\text{S cm}^{-1})}{c (\text{mol L}^{-1})} \quad \frac{\text{S cm}^{-1} \text{ dm}^3}{\text{mol}} \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3}$$

$$\Lambda_m (\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}) = 1000 \frac{\kappa (\text{S cm}^{-1})}{c (\text{Molar})}$$

Magnitudes y unidades

Los conceptos y nombres son análogos a los de un conductor metálico. Una disolución iónica cumple la ley de Ohm.

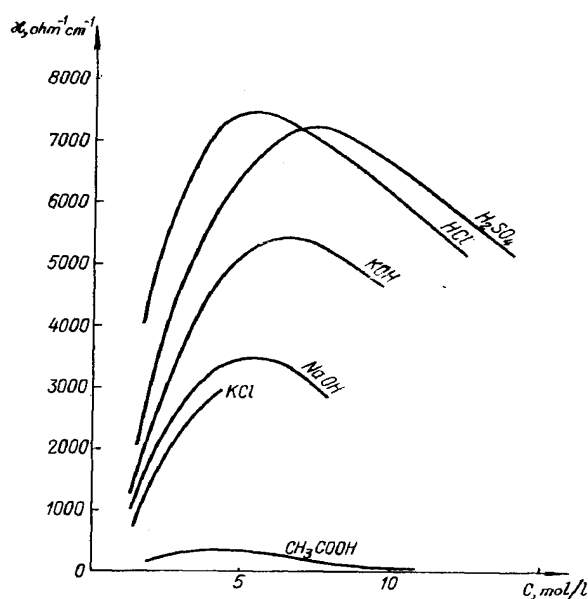
Símbolo	Nombre	Expresión	Unidades
R	Resistencia	$R = \rho \frac{\ell}{A}$	Ω ohm (S.I.)
ρ	Resistividad		Ω cm o Ω m (S.I.)
L	Conductancia	$L = 1/R$	$\Omega^{-1} = S$: siemens (SI)
κ	Conductividad específica	$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{\ell}{A}$	$S \text{ cm}^{-1} / S \text{ m}^{-1}$ (SI)
Λ	Conduct. molar	$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c}$	$S \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} / S \text{ m}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (SI)

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{\ell}{A} = L \text{ cte celda} \rightarrow \text{la conductividad es inversamente proporcional a la resistencia}$$

$\frac{\ell}{A} \rightarrow$ constante de celda $\rightarrow$ característica de la celda de conductividad $\rightarrow$ dispositivo que se llena con la disolución iónica.

4.- Variación de la conductividad (κ , Λ) con la concentración.

En la figura se muestra la variación de la conductividad específica con la concentración para distintos electrolitos. El comportamiento general es el mismo para todos los electrolitos. Existe un aumento inicial de la conductividad a medida que aumenta la concentración hasta un valor máximo, lo que se explica por existir un mayor número de iones dispuestos para la conducción.



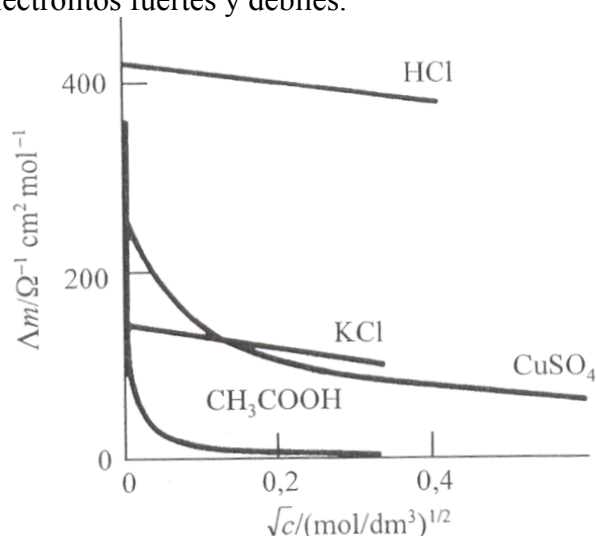
Variación de la conductividad específica, κ , con la concentración para distintos electrolitos

A partir de un determinado valor de concentración, la conductividad comienza a disminuir, debido a que las interacciones asociativas entre los iones dificultan la conducción de la corriente.

Variación de Λ con c . Ecuación de Kohlrausch.

La conductividad molar depende de la concentración del electrolito. Sería independiente de la misma si la conductividad fuese directamente proporcional a la concentración, pero esto no es así debido a que la interacción entre los iones es disociativa a concentraciones bajas y asociativa a concentraciones altas.

Experimentalmente se observa que Λ varía con la concentración de manera diferente en el caso de electrolitos fuertes y débiles.



Variación de la conductividad molar, Λ , con la concentración para distintos electrolitos

la extrapolación a $c \rightarrow 0$ es el el valor de Λ_0 (conductividad a dilución infinita), característico de cada soluto.

Por un lado, los electrolitos fuertes, como el KCl, el HCl, etc., muestran una disminución lineal de la conductividad molar con la raíz cuadrada de la concentración.

Disminuye lentamente cuando aumenta la concentración, debido a que aumentan las atracciones entre iones de signo contrario disminuyendo su movilidad ($\Lambda_m \downarrow$ si $c \uparrow$). CuSO₄: $\Lambda_m \downarrow$, disminuye más rápidamente, debido a la mayor carga y a la formación de pares iónicos.

Por otro lado, los electrolitos débiles, como el ácido acético, el agua, etc., muestran valores máximos de conductividad molar cuando $c \rightarrow 0$ (dilución infinita), pero disminuyen rápidamente a valores bajos cuando aumenta la concentración ($\Lambda_m \uparrow$ muy rap si $c \rightarrow 0$; $\Lambda_m \downarrow$ muy rap si $c \uparrow$).

Los electrolitos verdaderos (KCl, NaCl) son sustancias que están completamente ionizadas en disolución, por lo que la concentración de iones dispuestos para la conducción es proporcional a la concentración del electrolito.

Para los electrolitos fuertes, Kohlrausch encontró que a bajas concentraciones las conductividades molares están dadas por la siguiente relación empírica (electrolitos fuertes, 1:1, a concentraciones bajas):

$$\Lambda = \Lambda_o - B\sqrt{C} \quad y = b + a \times x \text{ (Ley de Kohlrausch)}$$

donde Λ^0 es la *conductividad molar límite* (correspondiente a la ordenada en el origen de la recta de la figura, dilución infinita) y B es un coeficiente (correspondiente a la pendiente de la gráfica) que depende de la naturaleza del electrolito, del disolvente y de la temperatura.

Esta constante B para disoluciones diluidas acuosas a 25 °C de electrolitos 1:1 es igual a:

$$B = a + b \Lambda_o = 60,2 + 0,229 \Lambda_o \quad a = 60,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{M}^{-1/2} \quad b = 0,229 \text{ M}^{-1/2}$$

La pronunciada dependencia entre la conductividad molar y la concentración para los electrolitos débiles se debe al desplazamiento del equilibrio, $MA_{(ac)} \rightleftharpoons M^+_{(ac)} + A^-_{(ac)}$, hacia la derecha cuando $c \rightarrow 0$. La conductividad depende del número de iones presentes en disolución y, por tanto, del grado de disociación α del electrolito.

5.- Ley de la migración independiente de los iones.

Kohlrausch también demostró que $\Lambda^0 \{ \Lambda^0 = (\Lambda^\infty), \text{ dilución infinita} \}$ para cualquier electrolito, la conductividad se puede expresar como la suma de las contribuciones de las conductividades iónicas de cada una de las especies constituyentes. Llamando λ_+ y λ_- a las conductividades molares de los cationes y los aniones respectivamente, la expresión de la *Ley de las Migraciones Independientes de los Iones* es:

$$\Lambda_m = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (c \rightarrow 0).$$

donde ν_+ y ν_- es el número de los cationes y aniones por fórmula unidad del electrolito.

Los valores de λ^0_+ y λ^0_- para algunos iones se encuentran tabulados.

Esta ley es estrictamente correcta si la disolución electrolítica es infinitamente diluida ($\Lambda^0 = \Lambda^\infty$)

Contribución de los Iones Individuales →

$$\kappa = \sum_i \kappa_i \quad \text{contribución de cada ión } i \text{ a la conductividad}$$

$$\lambda_i = 1000 \frac{\kappa_i}{c_i} \rightarrow \kappa_i = \frac{\lambda_i c_i}{1000} = cte \quad c_i \equiv \lambda_i' c_i$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{i}{c} = \frac{1}{c} \sum \lambda_i' c_i = \frac{1}{c} (c_+ \lambda_+' + c_- \lambda_-') = \frac{1}{c} (v_+ c \lambda_+' + v_- c \lambda_-') = (v_+ \lambda_+' + v_- \lambda_-')$$

$$\kappa_i = \lambda_i' c_i \rightarrow \text{proporcionalidad directa entre } \kappa_i \text{ y } c_i.$$

λ_i' → cte característica de cada ión, suponemos que no varía con la concentración

Conductividades molares a dilución infinita (λ , $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) para distintos iones a 25°C

Catión	$\lambda_+(S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	Anión	$\lambda_-(S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
H⁺	349.6	OH⁻	199.1
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.4
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.1
Zn ²⁺	105.6	SO ₄ ⁻²	160.0
Mg ²⁺	106.1	Ac ⁻	40.9
NH ₄ ⁺	73.4	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	442.3
Ba ²⁺	127.2	I ⁻	76.8

El ácido acético (*HAc*), como otros ácidos orgánicos, no se disocia completamente en disoluciones acuosas, por lo que es considerado un electrolito potencial. Por este motivo, no sigue la Ley de Kohlrausch, y por lo tanto, su conductividad molar a dilución infinita (Λ_0) no puede ser determinada por extrapolación en una gráfica de Λ frente a $\sqrt{c}$ como con los electrolitos fuertes.

Basándonos en la Ley de las Migraciones Independientes, el valor de Λ_0 puede ser calculado a partir de los valores de las conductividades molares iónicas a dilución infinita.

$$\Lambda_0^{HAc} = \lambda_0^{H^+} + \lambda_0^{Ac^-}$$

Los valores correspondientes a los iones se encuentran tabulados a diferentes temperaturas.

La forma de calcular el valor de Λ_0 para el HAc es por combinación lineal de los Λ_0 de algunos electrolitos fuertes elegidos adecuadamente.

Los valores de Λ_0 para los electrolitos verdaderos se calculan por extrapolación de las rectas de Kohlrausch, por lo que se obtienen con una alta precisión, y son, por lo tanto, adecuados para ser utilizados en los cálculos de otros valores. Si consideramos la expresión que nos da la Ley de las Migraciones Independientes para los electrolitos verdaderos (fuertes) HCl, NaAc y NaCl:

$$\Lambda_0^{HCl} = \lambda_0^{H^+} + \lambda_0^{Cl^-}$$

$$\Lambda_0^{NaAc} = \lambda_0^{Na^+} + \lambda_0^{Ac^-}$$

$$\Lambda_0^{NaCl} = \lambda_0^{Na^+} + \lambda_0^{Cl^-}$$

La combinación lineal de las ecuaciones anteriores en la forma ($1^a + 2^a - 3^a$) da como resultado Λ_0^{HAc} .

6.- Grado de disociación en función de conductividades.

6.1- Relación α - Λ . Teoría de Arrhenius y mejoras.

Arrhenius (1887) propuso un método para determinar α (fracción de moléculas disociadas en iones) a partir de medidas de conductividad:

Propone que $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$.

$\Lambda \rightarrow$ conductividad de la disolución de concentración c

$\Lambda_0 \rightarrow$ conductividad a dilución ∞ ($c \rightarrow 0$) (tot. disociado)

La conductividad molar del electrolito hipotéticamente ionizado de forma completa es Λ'_m , entonces, como en la disolución real solamente está ionizada una fracción α , la conductividad molar Λ_m medida está dada por: $\Lambda_m = \alpha \Lambda'_m$.

El valor de Λ'_m se puede aproximar por Λ_m^0 , por lo tanto, $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$

(número de partículas disociadas/número total de partículas) $\rightarrow \alpha$

Una mejora de la ecuación anterior consiste en calcular α como el cociente de conductividades referidas a

la misma concentración: $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{m,e}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_e}$

$\Lambda \rightarrow$ conductividad de la disolución

$\Lambda_e \rightarrow$ conductividad molar que tendría la disolución si electrolito fuese fuerte (totalmente dissociado) de la misma concentración c α .

Para electrolitos fuertes: $\Lambda = \Lambda_o - Bc^{1/2}$ (Kohlrausch).

siendo **B** el coeficiente límite de Onsager que viene dado por la siguiente expresión: $B = a + b \Lambda_o$

donde Λ_o es la conductividad equivalente a dilución infinita; **a** y **b** son constantes que en el caso de disoluciones acuosas de electrolitos tipo 1:1, a 25 °C, tienen el siguiente valor:

$$a = 60.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1/2} \quad b = 0.229 \text{ M}^{-1/2}$$

Valor de B para el HAc

$$\Lambda_o(\text{HAc}) = \lambda_{H^+}^o + \lambda_{Ac^-}^o = 349,63 + 40,88 = 390,51 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$B = a + b \Lambda_o = 60,2 + 0.229 \Lambda_o \quad B(\text{HAc}) = 149.63 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1/2}$$

Si sustituimos esta expresión en α y **utilizamos que la concentración real de los iones es $c_o\alpha$** :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - Bc^{1/2}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B(c_o\alpha)^{1/2}}$$

Un valor aproximado de α se puede obtener a partir de: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$

Si medimos Λ para una disolución de HAc (c_o) y conocemos Λ_e , a partir de la ecuación de Kohlrausch podríamos determinar α , pero ésta es una ecuación irracional y se necesita un método iterativo, en el que partimos de un valor aproximado de α , hasta que no varíe.

Conociendo Λ_o , Λ , c_o , y **B**, podemos calcular el grado de disociación α .

Dada la forma irracional que presenta la variable α , se sugiere su resolución mediante un procedimiento iterativo (puede usarse cualquier otro método numérico o gráfico que se conozca). Para ello utilizaremos Laboratorio de Química Física I

primero un valor aproximado de alfa, α_0 , sustituimos en la ec. que nos da α), obtenemos un nuevo valor de alfa, α_1 , sustituimos de nuevo y obtenemos un nuevo valor de alfa, α_2 , y así sucesivamente hasta que α no varíe (suele ser suficiente α_3)

$$\alpha_0 = \frac{\Lambda}{\Lambda_o} \rightarrow \alpha_1 = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B\sqrt{C_o\alpha_0}} \rightarrow \alpha_2 = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B\sqrt{C_o\alpha_1}} \rightarrow \alpha_3 = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B\sqrt{C_o\alpha_2}}$$

7.- Titulaciones (valoraciones) conductimétricas.

Las valoraciones conductimétricas se basan en el cambio de la conductividad de una disolución a medida que se agrega el reactivo valorante. La conductividad de una disolución varía, entre otros factores, con el número, tamaño y carga de los iones, por lo que iones diferentes contribuirán en forma diferente a la conductividad de la disolución. De esta manera, durante una valoración, la sustitución de algunas especies iónicas por otras se produce un cambio en la conductancia. Esto permite determinar el punto final de una valoración.

En las valoraciones conductimétricas, la conductividad de la disolución a valorar se mide después de la adición de cantidades determinadas de reactivo valorante. Si se representan los valores de conductividad en función del volumen de valorante agregado, se obtendrán dos rectas de pendientes diferentes, de cuya intersección se podrá obtener el punto de equivalencia de la valoración.

Por ejemplo, en la Figura se muestra la evolución de la conductividad en función del volumen de NaOH añadido, en la valoración conductimétrica de una disolución de HCl con NaOH. A medida que se agrega el reactivo valorante (NaOH), los H^+ del HCl desaparecen de la disolución, ya que reaccionan con los OH^- para formar agua. Estos H^+ son progresivamente sustituidos por iones Na^+ , los cuales poseen una menor conductividad iónica que los H^+ , y por tanto, la conductividad de la disolución va disminuyendo. Después del punto de equivalencia, el exceso de iones Na^+ y OH^- provoca un aumento en la conductividad de la disolución obteniéndose la recta que se muestra en la figura.

La pendiente de la recta que se obtiene más allá del punto equivalente es menor que la pendiente de la recta antes del punto de equivalencia debido a que la suma de las conductividades iónicas del Na^+ y el OH^- es menor que la del H^+ .

Figura : Curva de titulación conductimétrica de un ácido fuerte con una base fuerte

