

CONDUCTIVIDAD DE LAS DISOLUCIONES ELECTROLITICAS

INTRODUCCION

En los conductores metálicos, el transporte de la corriente eléctrica tiene lugar debido al movimiento de los electrones del metal bajo la acción de una diferencia de potencial. Por tratarse de un solo tipo de transportador (electrones), puede considerarse al *conductor electrónico* como homogéneo y para él es válida la Ley de Ohm

$$R = \frac{V}{I} \quad (1)$$

donde R es la resistencia del conductor (en Ohm, Ω), V es la diferencia de potencial aplicada (en voltios, V) e I es la intensidad de corriente que circula a través del conductor (en amperios, A).

En el caso de las disoluciones electrolíticas, la corriente es transportada por los iones de la disolución. En ausencia de un campo eléctrico los iones, que constituyen un conductor iónico, se encuentran en un constante movimiento al azar. Este movimiento es debido a la acción de fuerzas térmicas y de convección. Cuando los iones son sometidos a la acción de un campo eléctrico (por la aplicación de una diferencia de potencial) se mueven, en un sentido u otro, de acuerdo con su carga, fenómeno que se conoce como *migración iónica*. En estas condiciones, se puede considerar a la disolución como un conductor electrónico homogéneo que sigue la Ley de Ohm.

RESISTENCIA, CONDUCTANCIA Y CONDUCTIVIDAD

Para un cierto volumen de una solución (Figura 1), su resistencia, R , viene dada por:

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2)$$

donde ρ es la resistividad de la solución (en ohm cm), A es el área a través de la cual se produce el flujo eléctrico (en cm^2) y l es la distancia entre las dos planos considerados (en cm). La resistividad, que normalmente es una función de la temperatura, es una característica del material en el cilindro y es independiente de la forma geométrica del material mientras que R depende de cuan largo y grueso es el cilindro.

Tomando el recíproco de la relación (2) se obtiene

$$\frac{l}{R} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{A}{l} \right) \quad (3)$$



Figura 1: Cilindro de sección transversal A y longitud l . El cilindro puede ser un metal o una solución acuosa de un electrolito.

Se define la *conductancia electrolítica* (L) como la magnitud inversa de la resistencia ($L=1/R$), cuya unidad son Siemens (S o Ω^{-1}). Definimos la inversa de la resistividad como la conductividad, κ . Otro nombre usado para la conductividad es conductancia específica. Re-escribimos la relación (3)

$$L = \kappa \left(\frac{A}{l} \right) \quad (4)$$

Las unidades de κ son, entonces, $S \text{ cm}^{-1}$.

De acuerdo con la ecuación la expresión de κ ($\kappa = 1/\rho$) la conductividad de una disolución es la conductancia de la misma encerrada en un cubo de 1 cm^3 ($l = 1 \text{ cm}$, $A = 1 \text{ cm}^2$). La razón (l/A) se define como la constante de la celda de conductividad, k . La relación (4) ahora se puede escribir:

$$\kappa = k L \quad (5)$$

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

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

Conductividad molar

La conductividad de una solución es una medida de la facilidad con la cual la corriente eléctrica fluye a través de la solución. Esta varía con la temperatura y con la naturaleza y concentración del soluto. El valor de κ no es una cantidad muy útil para comparar la conductividad de diferentes solutos en soluciones de diferente concentración, esto es debido a que si una solución de un electrolito tiene mayor concentración que otra, la más concentrada tendrá mayor conductividad por tener más iones. Para establecer una comparación más correcta se necesita una propiedad en la cual se compense la diferencia de concentración en las disoluciones. Kohlrausch introdujo el concepto de conductividad equivalente, que hoy conocemos como conductividad molar, Λ_m . Se define Λ_m como la razón entre la conductividad electrolítica, κ , y la concentración molar, c (mol L^{-1})

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (6)$$

Generalmente la *conductividad molar* se expresa en ($S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Como la conductividad, κ , se expresa en ($S \text{ cm}^{-1}$) y la concentración en (mol L^{-1}) se introduce un factor de corrección para hacer compatibles las unidades.

La ecuación para Λ_m que se deberá usar es:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa (S \text{ cm}^{-1})}{c (\text{mol L}^{-1})} = \frac{\kappa (S \text{ cm}^{-1}) \text{ l dm}^3}{c \text{ mol}} = \frac{\kappa (S \text{ cm}^{-1})}{c \text{ mol}} \text{ l dm}^3 \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{ l dm}^3} \quad (7)$$

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

donde el factor 1000 es debido al cambio de unidades de L (dm^3) a cm^3 .

Variación de la conductividad con la concentración

En la Figura 2 se muestra la variación de la conductividad 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. 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.

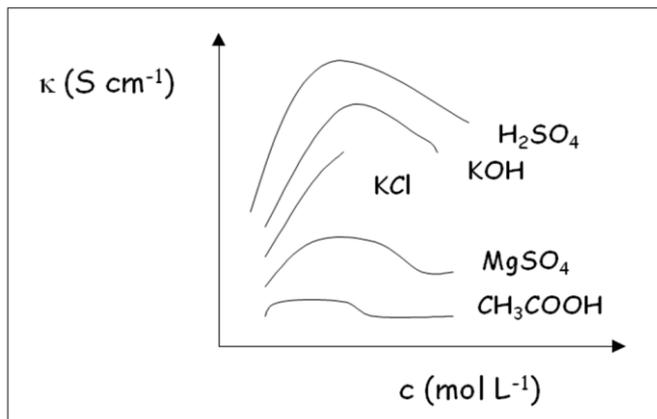


Figura 2: Variación de la conductividad con la concentración para distintos electrolitos

Variación de la conductividad molar con la concentración: Ley 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.

Las medidas realizadas por Kohlrausch de conductividad molar para diferentes electrolitos mostraron la existencia de dos tipos de comportamientos tal como se muestra en la Figura 3 para el KCl y el ácido acético (HAc).

Para los electrolitos fuertes como el KCl, el H₂SO₄, etc., se observa una disminución lineal de la conductividad molar con la raíz cuadrada de la concentración. 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.

Hay que tener en cuenta que existe cierta relatividad en la denominación *fuerte* y *débil* ya que el grado de ionización depende fuertemente de la naturaleza del disolvente.

Los electrolitos fuertes son sustancias que están completamente ionizadas en disolución, y la concentración de iones dispuestos para la conducción es proporcional a la concentración del electrolito. Para los electrolitos fuertes, Kohlrausch demostró que:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A\sqrt{c} \quad \text{Ley de Kohlrausch} \quad (8)$$

donde Λ_m^0 es la *conductividad molar límite* (correspondiente a la ordenada en el origen de la recta de la Figura 3, dilución infinita) y A es un coeficiente (la pendiente de la gráfica de la Figura 3) que depende de la naturaleza del electrolito, del disolvente y de la temperatura.

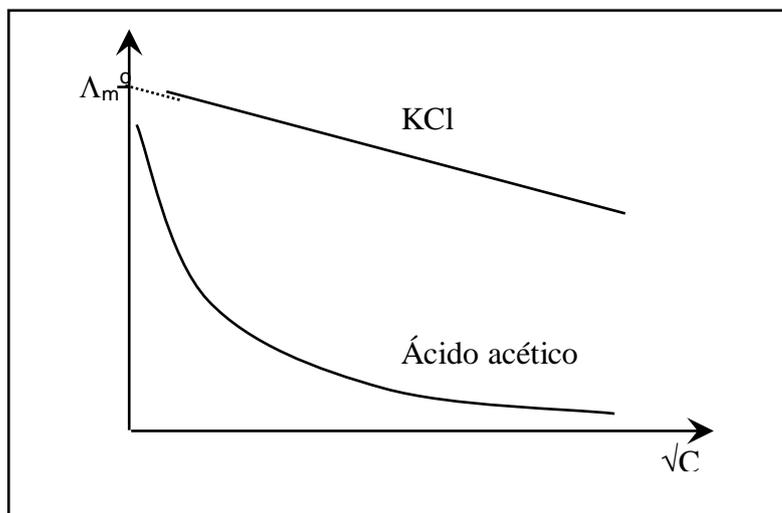


Figura 3: Variación de la conductividad molar, Λ_m ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$), con la raíz de la concentración

La pronunciada dependencia entre la conductividad molar y la concentración para los electrolitos débiles se debe al desplazamiento del equilibrio:



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.

Ley de la migración independiente de los iones

Kohlrausch también demostró que Λ_m^0 , para cualquier electrolito, se puede expresar como la suma de las contribuciones de las conductancias iónicas de cada una de las especies constituyentes. Esta relación es conocida comúnmente como la *Ley de las Migraciones Independientes de los Iones*:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (9)$$

donde λ_+^0 y λ_-^0 son las conductividades molares de los cationes y los aniones respectivamente y ν_+ y ν_- son el número de cationes y aniones por fórmula unidad del electrolito, respectivamente.

Tabla 1: Conductividades molares a dilución infinita (λ^0 , $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$) para distintos iones a 25°C

Catión	λ_+^0	Anión	λ_-^0
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

MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD

La medida de la resistencia eléctrica de una solución es la base para la medida de la conductancia de la misma. Para ello, se utiliza una celda de conductividad conectada a un puente de Wheatstone adaptado para funcionar con una fuente corriente alterna, el *puente de Kohlrausch*.

El puente descrito en la Figura 4 consta de un juego de 4 resistencias (una de ellas la resistencia de la disolución), una fuente de corriente alterna y un galvanómetro (G). La resistencia variable R_2 se modifica su valor hasta que la lectura en el galvanómetro sea nula. Posteriormente aplicando las leyes de Kirchhoff, con el valor de R_2 y conociendo R_1 y R_4 se puede calcular R_3 (resistencia de la disolución).

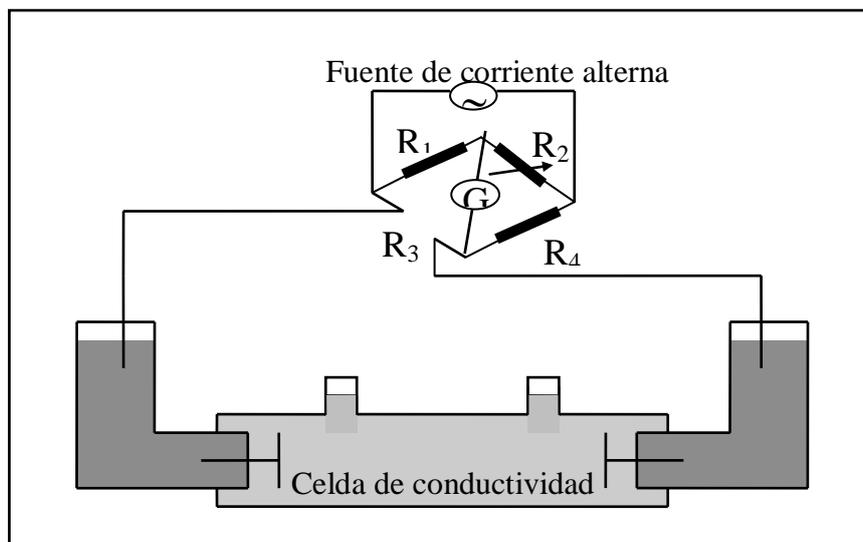
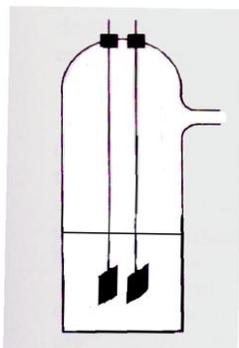


Figura 4: Puente de Kohlrausch para la medida de la resistencia de una disolución

La utilización de la corriente alterna no es arbitraria. Si se utilizara una corriente continua se produciría polarización en los electrodos (acumulación de carga en las capas de disolución en contacto con los electrodos) y electrólisis en la solución. Sin embargo, una corriente alterna con una frecuencia mayor que 20 kHz evita estos fenómenos, pues la carga acumulada durante la primera mitad del ciclo se elimina en la otra mitad.

Celdas



Las celdas pueden tener diferentes configuraciones físicas dependiendo de las necesidades de la medida, que pueden incluir consideraciones acerca de su volumen o forma.

Esquema de una celda de conductividad

La mayoría de las celdas se construyen con dos electrodos (láminas) de Pt fijos al vidrio de la misma, en campana para evitar cambios en la geometría de la misma. Las láminas de Pt son recubiertas de Pt finamente dividido, para evitar la polarización (reacciones netas en los electrodos) y la corrosión de los mismos. La campana de vidrio es para evitar el movimiento brusco del electrolito (debido a una mala operación) y falsear la medida realizada, también para evitar golpes en los electrodos.

El valor de constante de la celda, k , es una caracteriza de la misma. Las celdas con valores de constante en el entorno de 1 cm^{-1} usualmente poseen electrodos pequeños y espaciados, mientras que las celdas con valores de constante en el entorno de 0.1 cm^{-1} poseen electrodos grandes y poco espaciados.

Como k es un factor que refleja una configuración física particular de la celda, el valor observado de la conductancia debe ser multiplicado por el valor determinado de la constante de la celda para obtener la conductividad. Por ejemplo, para una lectura de conductancia de $200 \text{ }\mu\text{S}$ usando una celda de constante 0.1 cm^{-1} el valor de conductividad será de $200 \times 0.1 = 20 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$.

Determinación de la constante de celda

En teoría, una celda formada por dos electrodos de 1 cm^2 de superficie, separados una distancia de 1 cm debería tener una constante de celda de 1 cm^{-1} . Sin embargo, esto no sucede, ya que el valor de la constante de la celda no queda determinado exclusivamente por los valores de l y A , debido a que la superficie de los electrodos no es perfectamente lisa y no todas las líneas de campo eléctrico son perfectamente perpendiculares a la superficie (efecto borde). Como esto no se conoce *a priori*, lo que se hace es calibrar la celda con una solución de conductividad conocida

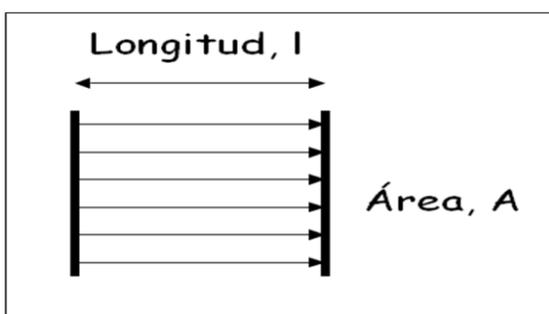


Figura 5. Líneas de campo eléctrico entre electrodos paralelos

El efecto del campo eléctrico esta esquematizado en la Figura 5. Entre ambos electrodos se establece un campo eléctrico que provoca el movimiento de los iones de acuerdo con sus cargas. Sin embargo en los bordes de los electrodos, las líneas de campo eléctrico no son perpendiculares a la superficie del electrodo, lo que implica una mayor área efectiva.

Como normalmente no es posible medir el aumento del área debido a los efectos de borde, el valor de k no puede ser determinado teóricamente.

Para poder determinar experimentalmente el valor de k (*calibrar*) se mide la conductancia de una disolución patrón de conductividad conocida. El valor de k vendrá dado por: $k = \kappa/L$

En el calibrado de las celdas de conductividad se usan disoluciones de KCl en agua ultrapura de concentración exactamente conocida, cuyos valores de conductividad se encuentran tabulados. Por ejemplo, una solución 0.0200 molar de KCl a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene una conductividad de 2.768 mS/cm . Si al medir, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la conductividad de una disolución de KCl 0.0200 molar obtenemos una lectura de 2.58 mS cm^{-1} . Sustituyendo en la relación (5) obtenemos un valor para la constante de celda de 1.072 cm^{-1} .

Una vez determinada la constante de la celda y ajustado su valor en el conductímetro este proporcionará la lectura correcta.

Influencia de la temperatura

La conductividad de una disolución de una concentración dada cambia con la temperatura. La relación entre el cambio en la conductividad en función de la temperatura se describe en término del *coeficiente de temperatura*. El coeficiente de temperatura varía con la naturaleza y concentración del electrolito, como se deduce de la Tabla 2.

Usualmente, los conductímetros tienen la capacidad de compensar las medidas por los cambios de temperatura. Esta compensación puede realizarse manualmente o estar fija (p.ej. 2.0 %), dependiendo del equipo. Por definición, un valor de conductividad compensado por cambio de temperatura es la conductividad que tendría la disolución a la temperatura de referencia (que puede ser distinta de la temperatura de trabajo). Esta temperatura de referencia puede ser 20 °C ó 25°C, y cuanto más cercana sea la temperatura de medida a la temperatura de referencia, menor será el error cometido.

Tabla 2: Coeficientes de temperatura entre 25 y 50°C
(% de cambio de conductividad por °C).

Disolución	% cambio / °C
agua ultrapura	4.55
KCl	2.01
NaCl	2.12
5% NaOH	1.7
Amonio diluido	1.88
10% HCl	1.32
5% H ₂ SO ₄	0.96
98% H ₂ SO ₄	2.84

ALGUNAS APLICACIONES DE LAS MEDIDAS CONDUCTIMÉTRICAS

Las medidas conductimétricas rara vez se utilizan para medir la concentración de un determinado electrolito. Por el contrario, resultan útiles para medir la concentración total de electrolitos. Algunas de sus aplicaciones son:

Determinación de la salinidad del agua de mar

Control de la pureza del agua

Determinación de la solubilidad y el kps de sales insolubles

Determinación de la constante de disociación de ácidos débiles

Titulaciones conductimétricas

Titulaciones 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 grafican 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, la Figura 6 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 equivalente, 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^+ .

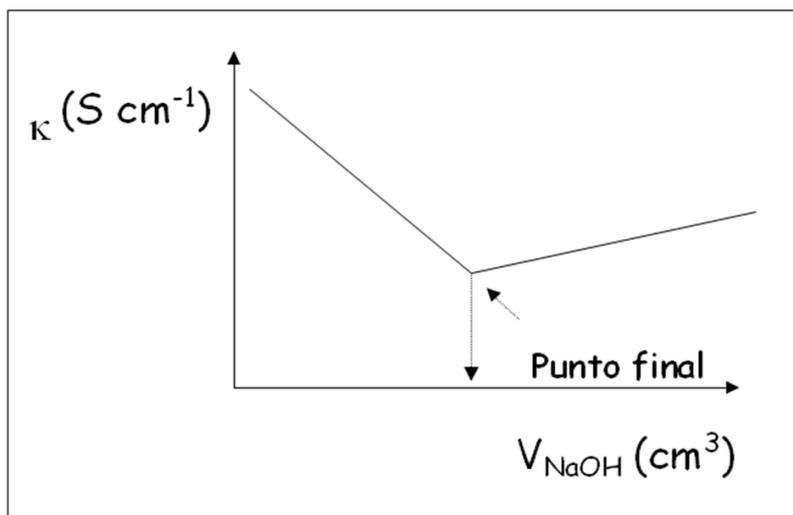


Figura 6: Curva de titulación conductimétrica de un ácido fuerte con una base fuerte