



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA



Autor desconocido. Public Domain.

<http://pixabay.com/es/icono-luz-bombilla-tema-apps-idea-28020/>

TEMA 6. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física

Fundamento teórico

- **Propiedades eléctricas de las disoluciones iónicas**
- **Conductividad eléctrica de las disoluciones de electrolitos. Electrolitos fuertes y débiles.**
- **Movilidad de los iones**
- **Medida de la conductividad**
- **Aplicaciones de la conductividad**

1. Propiedades eléctricas de las disoluciones iónicas

La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica (en forma de electrones o iones) se mueve a través del sistema

La corriente eléctrica I se define como el caudal de carga a través del material conductor:

$$I = \frac{dQ}{dt}$$
$$[\text{ampere}] = [\text{coulomb/sec}]$$

La unidad del SI de corriente es el amperio (A)

donde dQ es la carga que pasa a través de una sección transversal del conductor en el tiempo dt .

La densidad de corriente eléctrica, j , se define como la corriente eléctrica por unidad de área de sección transversal **A:**

$$j = I/A \quad (\text{A/m}^2)$$

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

La **Q** experimenta una fuerza eléctrica, así que debe haber un campo eléctrico **E** en un conductor que transporte corriente. La **conductividad** (o antiguamente *conductancia específica*) **K** de una sustancia está definida

$$\kappa \equiv j/E \quad \text{o} \quad j = \kappa E \quad \Delta\Phi$$

Cuanto mayor es la conductividad **K**, mayor es la densidad de corriente que fluye, para un campo eléctrico aplicado dado. El inverso de la conductividad es la **resistividad** ρ (*resistencia específica*)

$$\rho = 1/\kappa$$

El transporte de la electricidad en:

- Un conductor metálico es a través del movimiento de electrones
Cada uno lleva una carga de $e = 1,60210 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Una disolución es a través del movimiento de iones
1 mol de iones supone una carga = $Z_i N_A e = Z_i F$

$$\blacksquare F \equiv 96.500 \text{ C/mol}$$

Faraday-constant.

Sea la dirección x la dirección del campo eléctrico en el conductor:

$$E_x = -d\phi/dx$$

Dónde Φ es el potencial eléctrico en un punto del conductor.

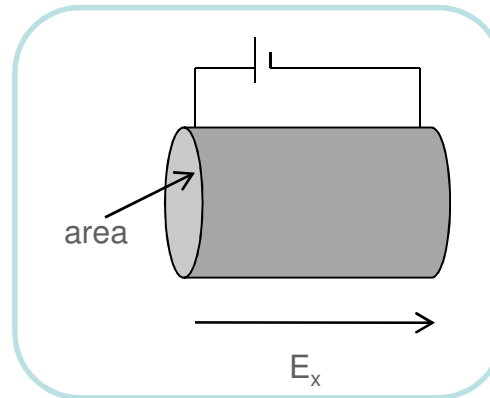
Por tanto,

$$\diamond E_x = -d\phi/dx$$

$$\diamond j = \kappa E$$

$$\diamond j \equiv I/A$$

$$\diamond I \equiv dQ/dt$$

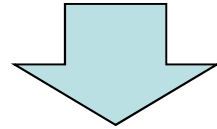


$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{d\phi}{dx}$$

La corriente fluye en un conductor cuando hay un gradiente de potencial eléctrico en el conductor

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \mathcal{A} \frac{d\phi}{dx}$$



*SEMEJANZA CON LAS
ECUACIONES DE TRANSPORTE*

$$\frac{dq}{dt} = -k \mathcal{A} \frac{dT}{dx}$$

Ley de Fourier de la conducción calorífica

$$\frac{dp_y}{dt} = -\eta \mathcal{A} \frac{dv_y}{dx}$$

La ley de Newton de la viscosidad

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} \mathcal{A} \frac{dc_j}{dx} \quad \text{y} \quad \frac{dn_k}{dt} = -D_{kj} \mathcal{A} \frac{dc_k}{dx}$$

**La primera ley de difusión
de Fick**

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

$$\frac{1}{A} \frac{dW}{dt} = -L \frac{dB}{dx}$$

**EL FLUJO ES
PROPORCIONAL AL
GRADIENTE**

A

es el área de la sección transversal

W

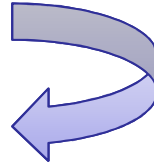
es la magnitud física que se transporte (q en conducción térmica, P en flujo viscoso, nJ en difusión, Q en conducción eléctrica)

$\frac{dB}{dx}$

es el gradiente de una magnitud física (T , v , c o Φ) a lo largo de la dirección x en la que W fluye

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

Si se considera un conductor de composición homogénea y de sección transversal de área A



Entonces la densidad de la corriente, j , y por tanto E será constante en cada punto del conductor

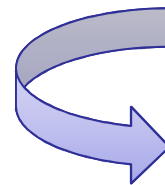
$$E = -d\phi/dx$$



$$\phi_2 - \phi_1 = -E(x_2 - x_1)$$

Si l es la longitud del conductor y $\Delta\Phi$ es la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos del conductor

$$\Delta x = l$$



$$|\Delta\phi| = (\rho l/A)I$$



$$I/A = \kappa(-\Delta\phi)/\Delta x$$

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

Medida fundamentalmente usada para estudiar el movimiento de iones

La resistencia R del conductor se define como:

$$R \equiv |\Delta\phi|/I$$

Por tanto:

$$R = \rho l/A$$

$$1 \Omega \equiv 1 \text{ V/A} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ C}^{-2}$$

$$1 \text{ S} \equiv 1 \Omega^{-1}$$

$R^{-1} = L$ Conductancia

Ley de Ohm: κ permanece constante cuando E cambia

una representación de j frente a E \implies una línea recta con pendiente K .

No es aplicable a todas las sustancias: metales sí, electrolitos sí (para E bajos)

Algunos valores de resistividad y conductividad de sustancias a 20 °C y 1 atm son:

conductores

semiconductor aislante

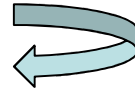
Sustancia	Cu	KCl(ac, 1 mol/dm ³)	CuO	crystal
$\rho/(\Omega \text{ cm})$	2×10^{-6}	9	10^5	10^{14}
$\kappa/(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	6×10^5	0,1	10^{-5}	10^{-14}

2. Conductividad eléctrica de las disoluciones de electrolitos. Electrolitos fuertes y débiles.

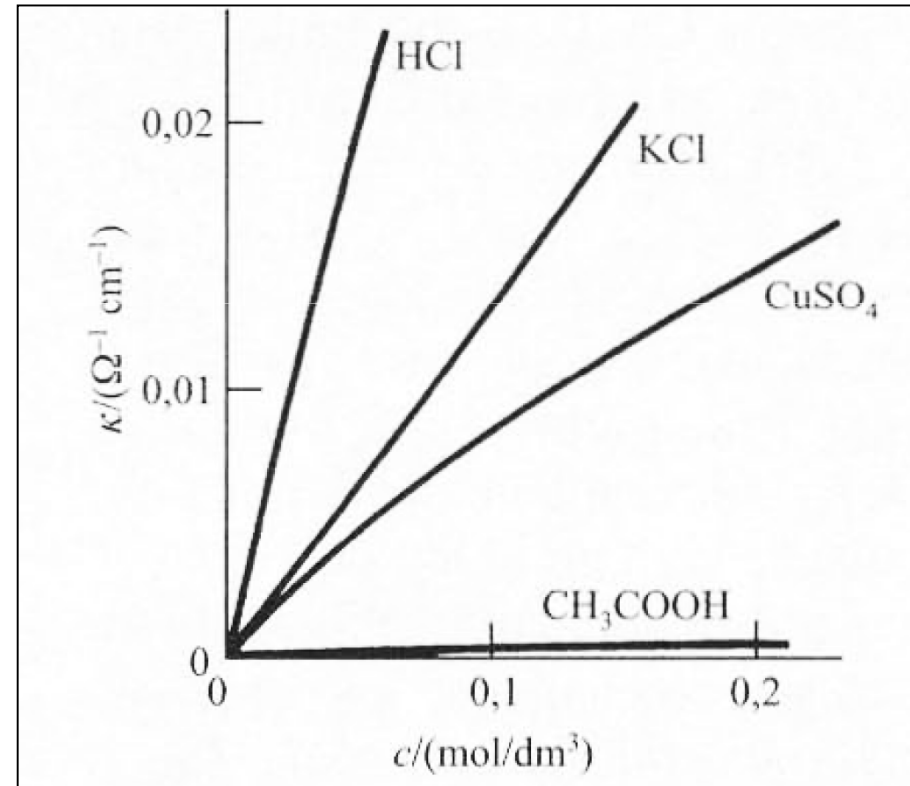
Conductividad molar

La conductividad de la disolución κ depende del número de iones

por lo general aumenta cuando aumenta la concentración del electrólito.



Porque el número de portadores de carga por unidad volumen normalmente aumenta al aumentar la concentración del electrólito



Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

Necesitamos introducir un nuevo concepto

Para obtener una medida de la capacidad de transporte de corriente de una cantidad de electrólito, se define la conductividad molar de un electrólito en disolución:

$$\Lambda_m \equiv \kappa/c$$

siendo c la concentración estequiométrica molar del electrólito

Por analogía, definimos la conductividad molar $\Lambda_{m,B}$ del ion B como:

$$\lambda_{m,B} \equiv \kappa_B/c_B$$

donde κ_B es la contribución del ion B a la conductividad de la disolución y c_B es su concentración molar

$$\Lambda_m = \kappa/c$$

$$\kappa = \sum_B \kappa_B$$

$$\Lambda_m = \frac{1}{c} \sum_B c_B \lambda_{m,B}$$

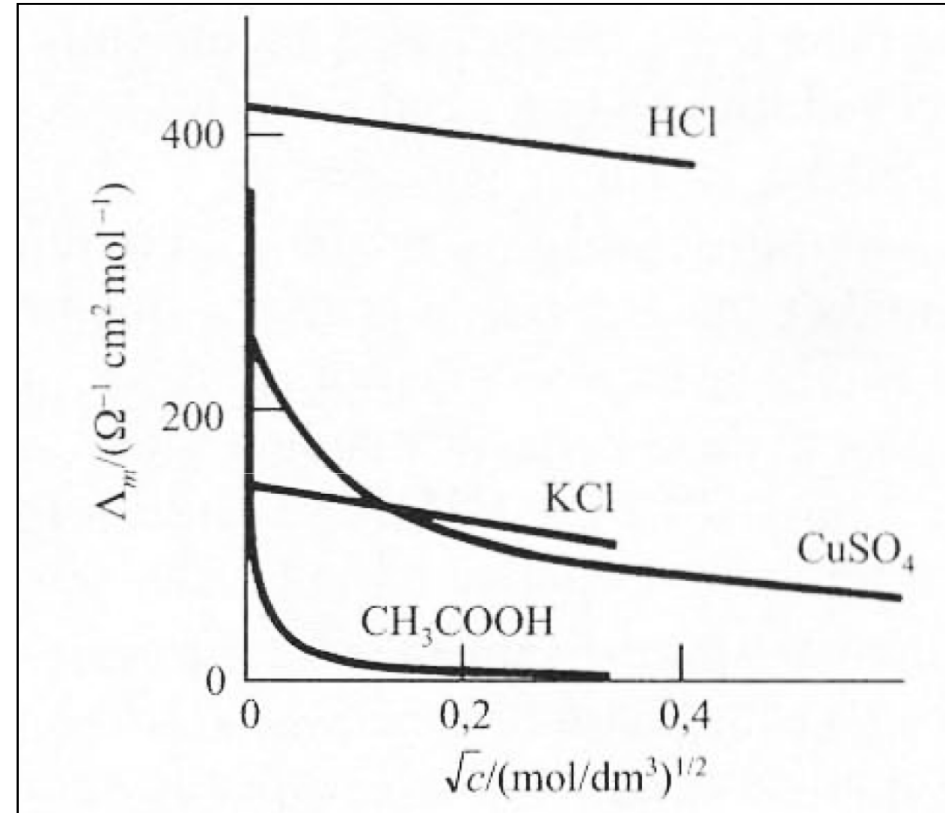
Para un electrolito fuerte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ (totalmente disociado, sin pares iónicos)

$$\Lambda_m = c^{-1}(c_+ \lambda_{m,+} + c_- \lambda_{m,-}) = c^{-1}(\nu_+ c \lambda_{m,+} + \nu_- c \lambda_{m,-})$$

$$\Lambda_m = \nu_+ \lambda_{m,+} + \nu_- \lambda_{m,-}$$

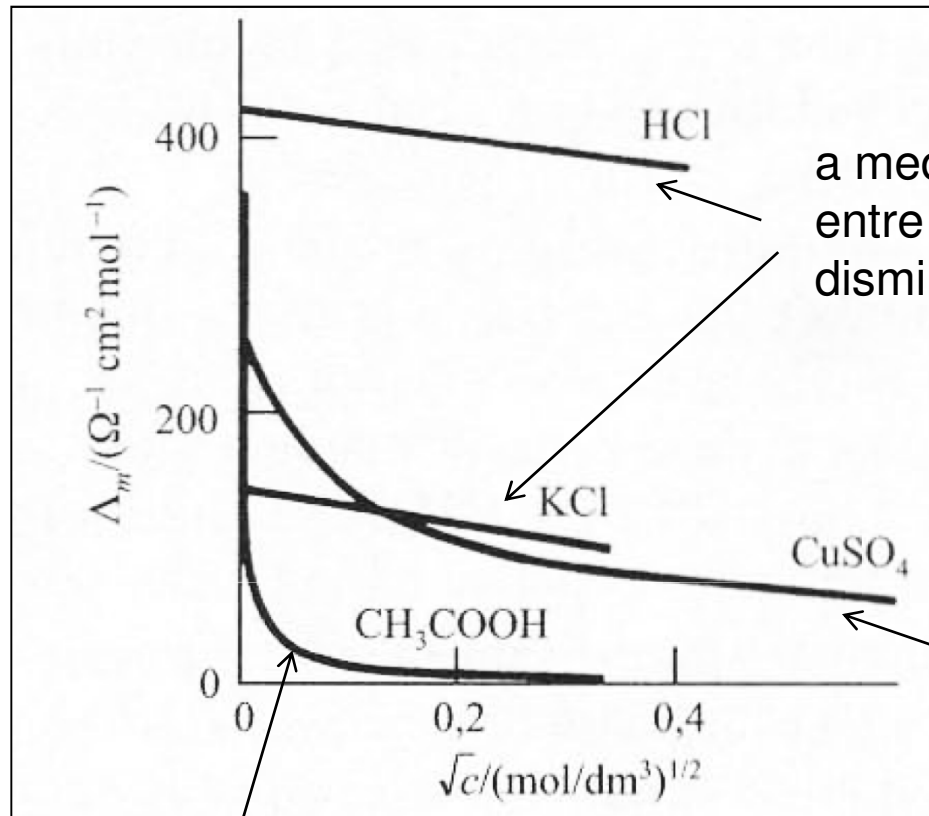
Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

por tanto, podría pensarse que al dividir K por c se obtuviera una cantidad que es independiente de la concentración



Esto es debido a que las interacciones entre iones afectan la conductividad K y éstas interacciones cambian cuando cambia c .

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos



a medida que c aumenta las atracciones entre los iones de carga opuesta hacen disminuir la conductividad

disminuye más rápidamente debido en parte al mayor grado de apareamiento iónico a medida que aumenta c (2: 2)

Aumento grado disociación $c \rightarrow 0$

El valor de Λ_m a concentración cero, **conductividad molar límite**, se obtiene por extrapolación

Λ°

$$\Lambda_m^{\infty} = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m$$

Dificultad en el caso de CH₃COOH

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos



La dependencia de la conductividades molares con la concentración

Hay dos tipos de electrolitos

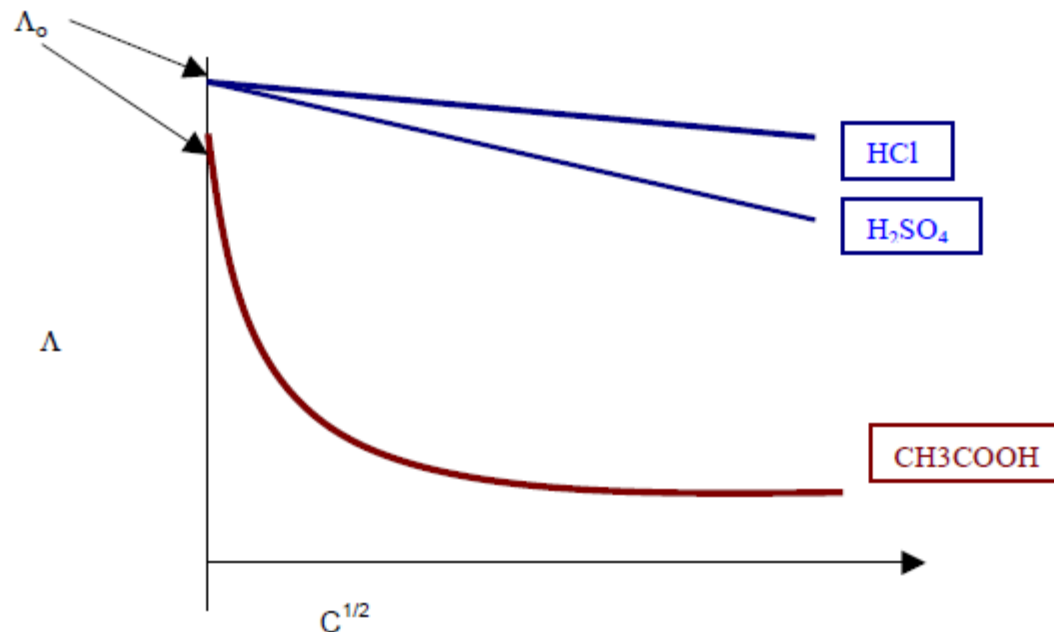


**Leve dependencia
(disminuye ligeramente al aumentar c)**

ELECTROLITOS FUERTES

Conductividad similar a los electrolitos anteriores a c cercana a cero pero que decae marcadamente al aumentar c

ELECTROLITOS DÉBILES



Esta clasificación depende del soluto **Y DEL DISOLVENTE EMPLEADO**

Ej. LiCl (fuerte en gua y débil en propanona)

Electrolitos fuertes: Ley de Kohlrausch

Tras una extensa serie **de medidas experimentales en disoluciones de electrolitos fuertes a concentraciones bajas** Kohlrausch (1879) demostró:

$$\Lambda_m = \Lambda^0 - A \cdot c^{1/2}$$

A: constante que muestra más dependencia con la estequiometría del electrólito que con su naturaleza

La experimentación contradice la teoría que Arrhenius (1887) proponía:

Teoría de Arrhenius para la disociación iónica:

Al disolverse una sal en agua los electrolitos se disocian y que la concentración de los electrolitos es proporcional a la conductividad.

La ecuación es:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^0 ; \quad \text{donde } \alpha \text{ es el grado de disociación}$$



Λ debería variar linealmente con **c**



Λ varía linealmente con **c^{1/2}**

a baja concentración

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

A dilución infinita: la movilidad del ion sólo depende de la interacción ion-disolvente y para nada de la naturaleza del contraion



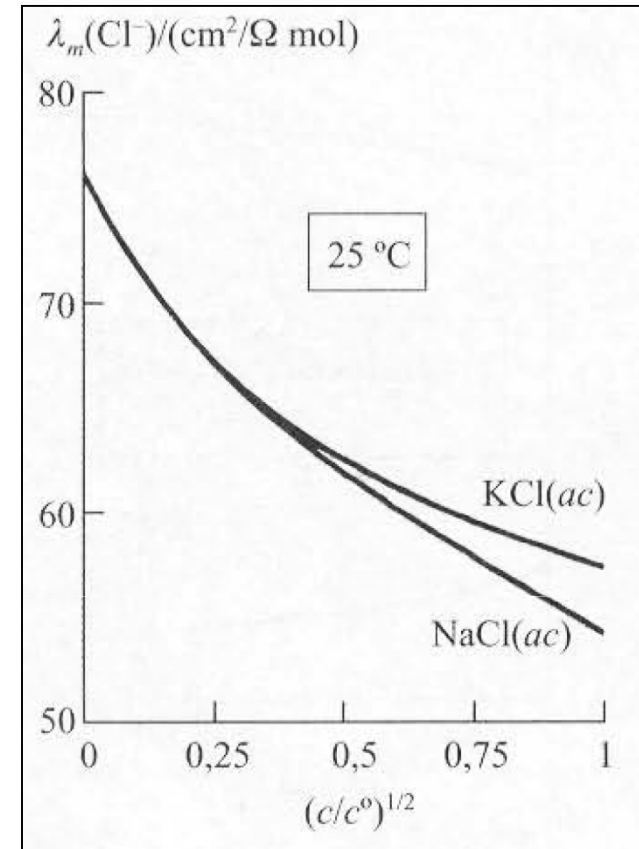
Ley de la migración independiente de iones de Kohlrausch

$$\Lambda_m^0 = \sum v_+ \lambda_+^0 + \sum v_- \lambda_-^0$$

donde λ^{o+} y λ^{o-} son las conductividades molares de los cationes y los aniones respectivamente y v^{o+} y v^{o-} son el número de cationes y aniones por fórmula unidad del electrolito, respectivamente.

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

A dilución infinita: conductividad es independiente del contraión, propia del ion en cuestión y del disolvente.



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

Catión	λ°_+	Anión	λ°_-	
H^+	349.6	OH^-	199.1	En agua
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	

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

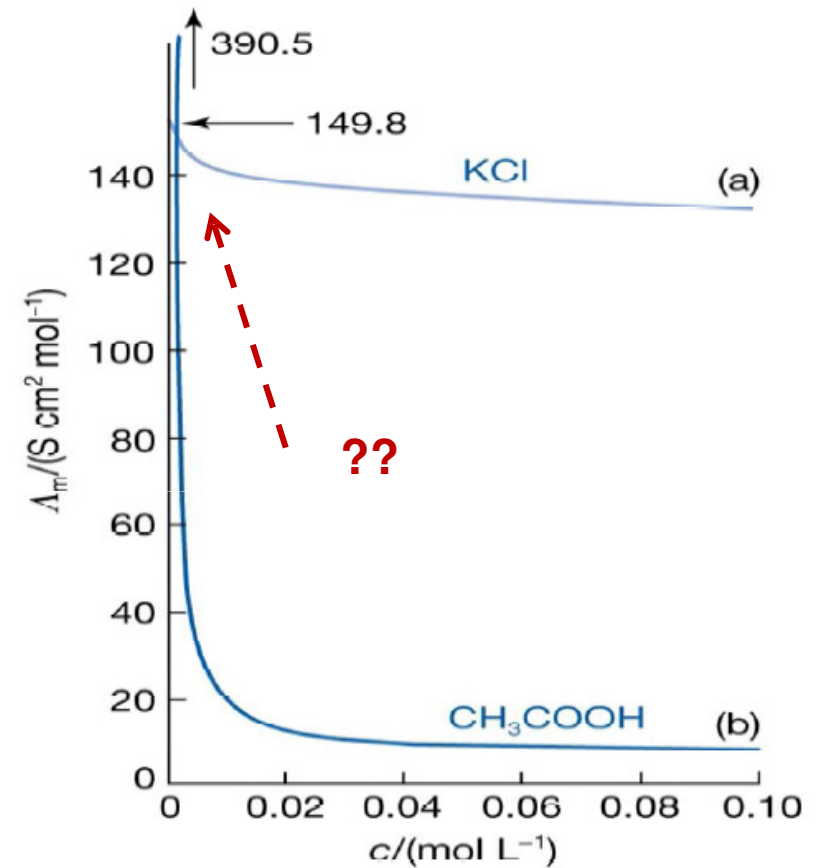
Una importante aplicación de la ley de Kohlrausch



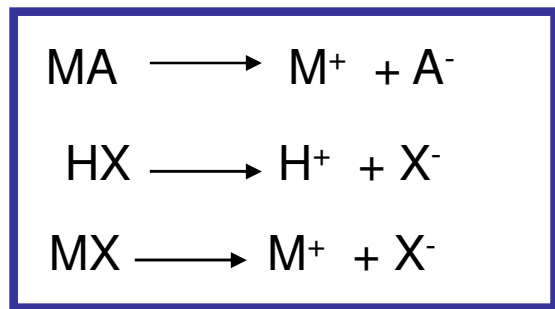
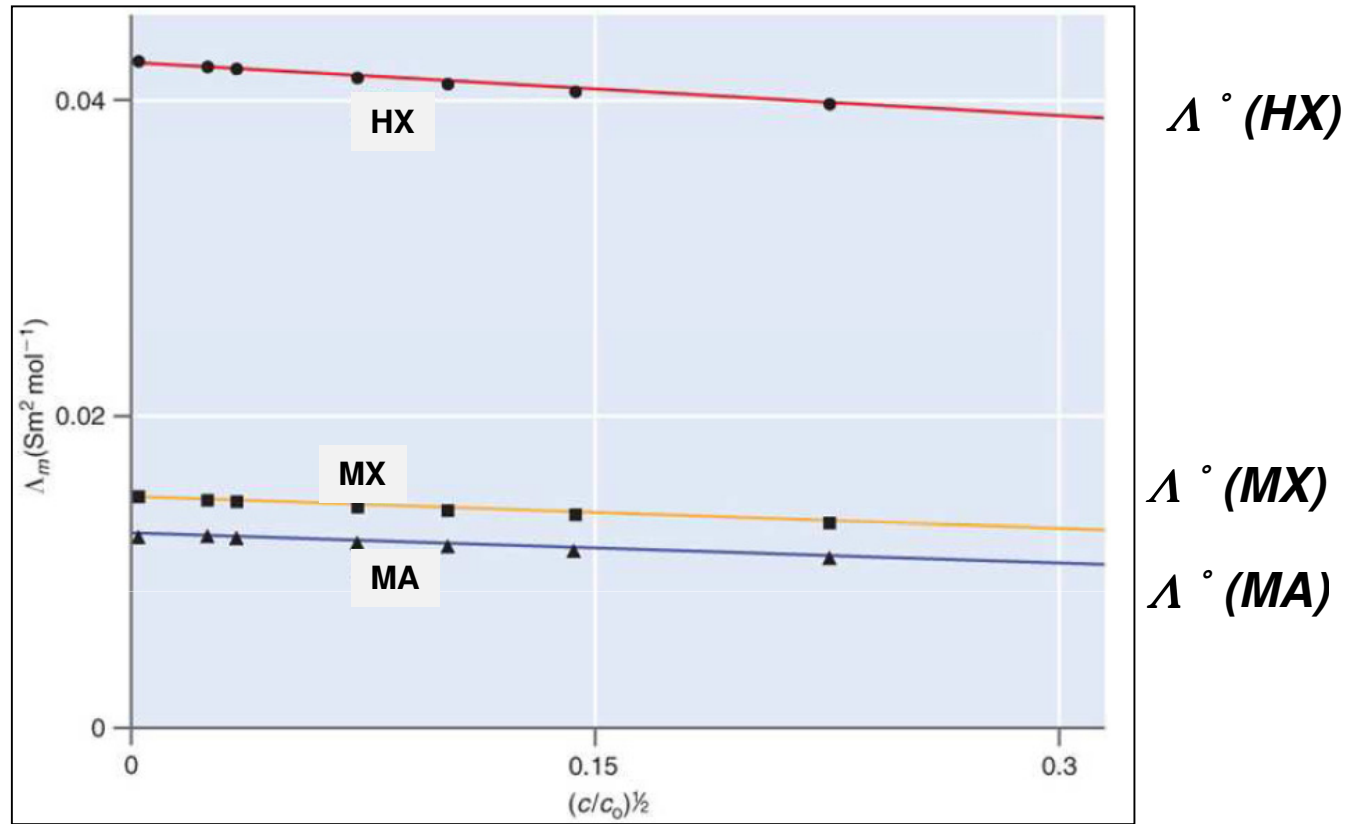
determinación de la conductividad molar límite λ° para electrolitos débiles



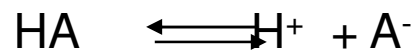
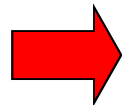
A partir de la conductividad molar límite λ° de electrolitos fuertes



Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos



Electrolito fuertes



$\Lambda^\circ(\text{MA}) + \Lambda^\circ(\text{HX}) - \Lambda^\circ(\text{MX})$

Electrolitos débiles:

No están totalmente ionizados en disolución.

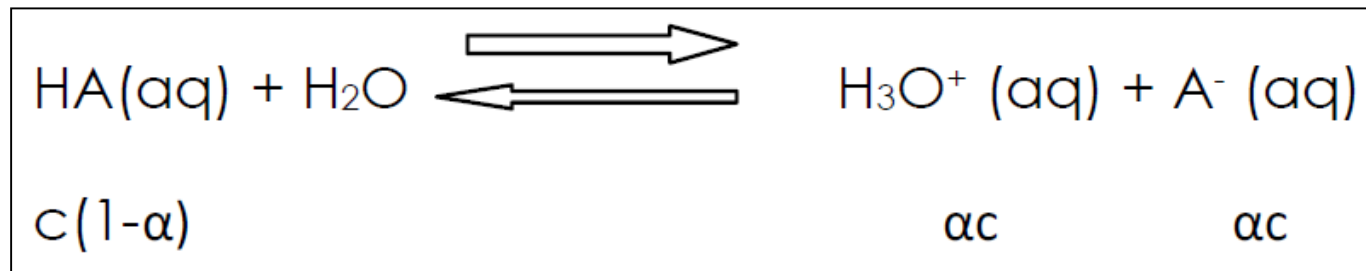
La constante de equilibrio K depende del grado de disociación, α

Aplicación: determinación de constantes de disociación de ácidos débiles

Para electrolitos muy débiles se puede asumir que a dilución infinita están totalmente ionizados, y se puede definir un grado de disociación aparente α' que cumple:

$$\Lambda_m = \alpha' \Lambda_m^o$$

(Dilución infinita)



Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \xrightarrow[\text{A dilución infinita}]{\text{Aproximación}} K'_a = \frac{\alpha'^2 c}{1-\alpha'}$$

$$K'_a \left(\frac{1}{\alpha'} - 1 \right) = \alpha' c$$

$$\text{como } \Lambda_m = \alpha' \Lambda_m^0$$

$$\frac{\Lambda_m^0}{\Lambda_m} = 1 + \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \frac{c}{K'_a}$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m}{(\Lambda_m^0)^2} \frac{c}{K'_a}$$

(Ley de dilución de Ostwald en base a teoría Arrhenius)

Si estos los valores así calculados (aproximación) son extrapolados a dilución infinita las aproximaciones dejan de serlo:

$$\lim_{c \rightarrow 0} K' = K_a$$

3. Movilidad de los iones

No todos los iones tienen la misma capacidad transportadora de carga.

Para interpretar las medidas de conductividad es necesario saber por qué los iones se mueven a distintas velocidades, por qué tienen los electrolitos fuertes esa dependencia Λ_m con \sqrt{m}

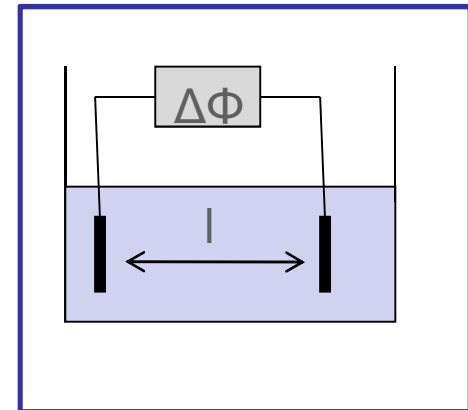
La presencia de un campo eléctrico modifica el movimiento del ión de manera que adquiere una componente direccional neta a través de la disolución.

Velocidad de desplazamiento y movilidades iónicas

Dada una diferencia de potencial entre electrodos $\Delta\Phi$ y una distancia entre electrodos, l .

Los iones en disolución entre estos electrodos, experimentan un campo uniforme de magnitud

$$E = \Delta\Phi/l$$



Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

En este campo eléctrico la fuerza que siente cada ion vendrá dada por:

$$F = z e E$$

Número de cargas Carga del electrón Campo eléctrico

Por tanto, como $E = \Delta\Phi/l$:

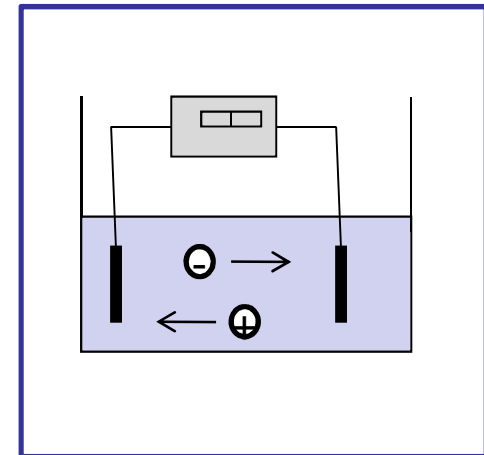
$$F = \frac{ze\Delta\Phi}{l}$$

Los cationes responden al campo acelerando su movimiento hacia el electrodo negativo y los aniones hacia el positivo.

Pero la aceleración no es duradera porque aparece una fuerza de fricción retardadora

$$F_{\text{fricción}} = f v$$

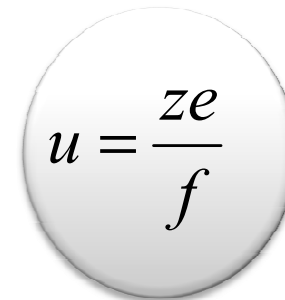
Coeficiente de fricción Velocidad de migración del ion



Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

Las dos fuerzas actúan en sentido contrario y los iones alcanzan una velocidad estacionaria cuando ambas fuerzas se equilibran

$$zeE = fv \quad \longrightarrow \quad v = \frac{zeE}{f}$$


$$u = \frac{ze}{f}$$

movilidad del ion

Si consideramos el ion como una esfera,

$$f = 6\pi\eta r$$

$$v = \frac{zeE}{f} \quad \longrightarrow$$

La conductividad disminuye con el tamaño del ion

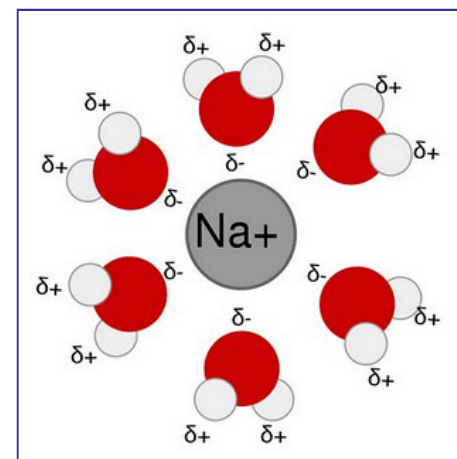
Esto se cumple para iones grandes (RCO_2^-) pero no para iones pequeños:

Λ_m aumenta del Li^+ al Cs^+ aunque el radio iónico también aumenta.

Esto se aclara si consideramos el radio efectivo del ion en una determinada disolución teniendo en cuenta todas las moléculas de disolvente que lleva consigo, **el radio hidrodinámico del ion**.

Iones pequeños generan campos eléctricos más intensos que los grandes. **Los iones pequeños son mas polarizantes y, por tanto, tendrán una capa de solvatación mayor**

→ Movilidad mayor



Relación entre movilidad y conductividad

Las movilidades iónicas proporcionan una relación entre las magnitudes medibles y las teóricas

$$\lambda = zuF$$

$N_A e = F$ Cte de Faraday

▪ $F \equiv 96.500 \text{ C/mol}$

Aplicación de la teoría de Debye-Hückel al estudio de la dependencia de la conductividad con la concentración

¿Cuál es el origen de la dependencia con $c^{1/2}$ establecida por la Ley de Kohlrausch?

La actividad de los electrolitos muestra una dependencia similar con la concentración



La ley límite de Debye y Huckel.

Visto el éxito del modelo de Debye-Hückel (1923) para coeficientes de actividad de disoluciones de electrolitos

Interpretaban cuantitativamente las leyes límite de los coeficientes de actividad en función de $c^{1/2}$, concretamente de $I^{1/2}$

$$\ln \gamma_{\pm} = - z_+ |z_-| C I_m^{1/2}$$



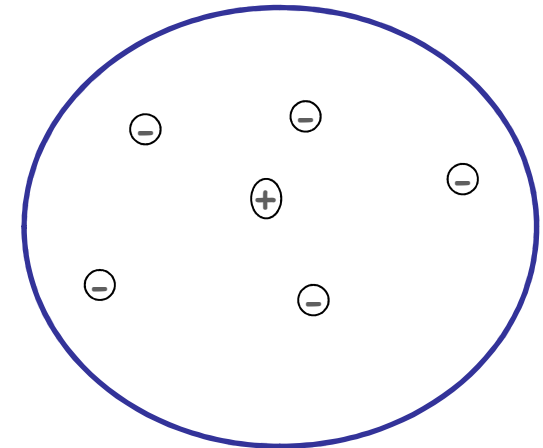
Intentaron también explicar la misma dependencia funcional observada por Kohlrausch para la conductividad eléctrica de disoluciones diluidas

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

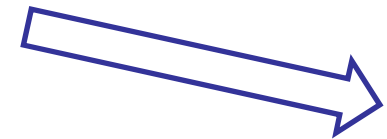
El primer factor que se toma en cuenta en la teoría de Debye-Huckel es el efecto de las interacciones iónicas.

Si centramos nuestra atención sobre un ion en particular, este estará rodeado de una nube o **atmósfera iónica de carga opuesta**.

Cuando la concentración aumenta, también aumenta la densidad de iones de la atmosfera iónica



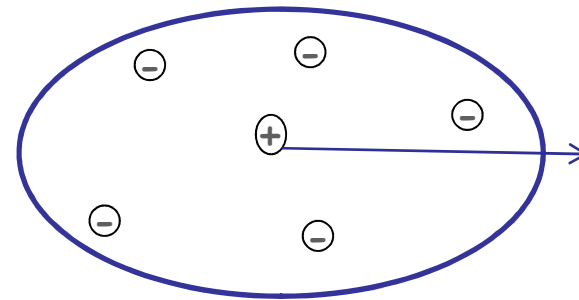
Efecto en la conductividad



1) Efecto de relajación

La aplicación de un **campo eléctrico**, provoca inicialmente el **desplazamiento del ion central**.

La **atmosfera no se acopla instantáneamente** a la nueva posición del ion central.



El arrastre de la atmosfera iónica

La atmosfera iónica tiene un **tiempo de relajación**, esto es, cuando se aplica una tensión es necesario un tiempo finito para que la atmosfera iónica se regenere.



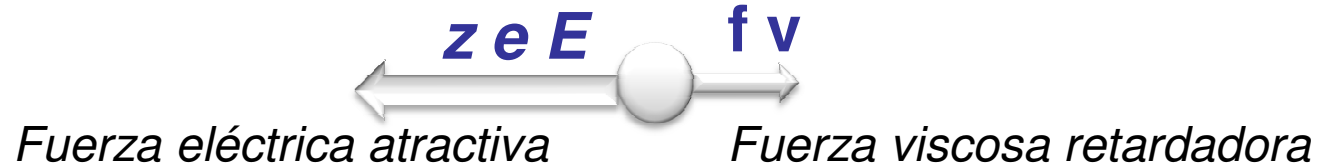
La movilidad iónica se reduce por efecto de relajación

2) Efecto electroforético

A concentraciones elevadas: la aparición de un **rozamiento entre los iones**.

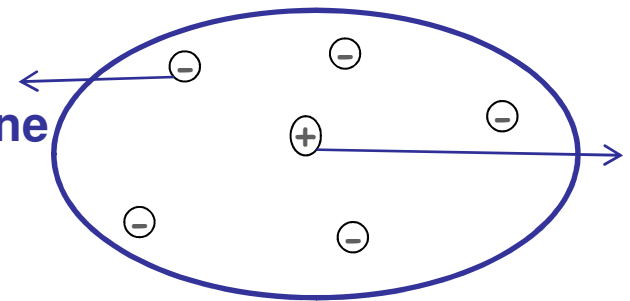
Cuando a una disolución de un electrolito se le aplica un campo eléctrico, los iones tienden a desplazarse hacia los electrodos de signo opuesto a sus cargas.

Cada ion se mueve con una velocidad que depende de:



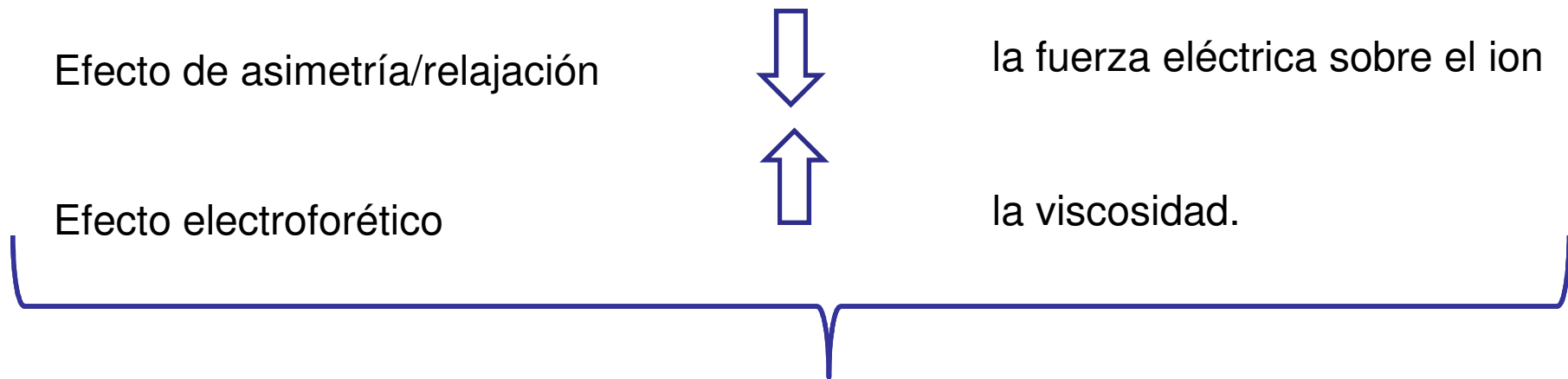
Los iones de la atmosfera se mueven en dirección opuesta al ion central y llevan consigo sus moléculas de solvatación.

el **disolvente en la vecindad inmediata al ion central tiene un movimiento neto en la dirección opuesta al de este**



Este efecto se denomina **efecto electroforético**.

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

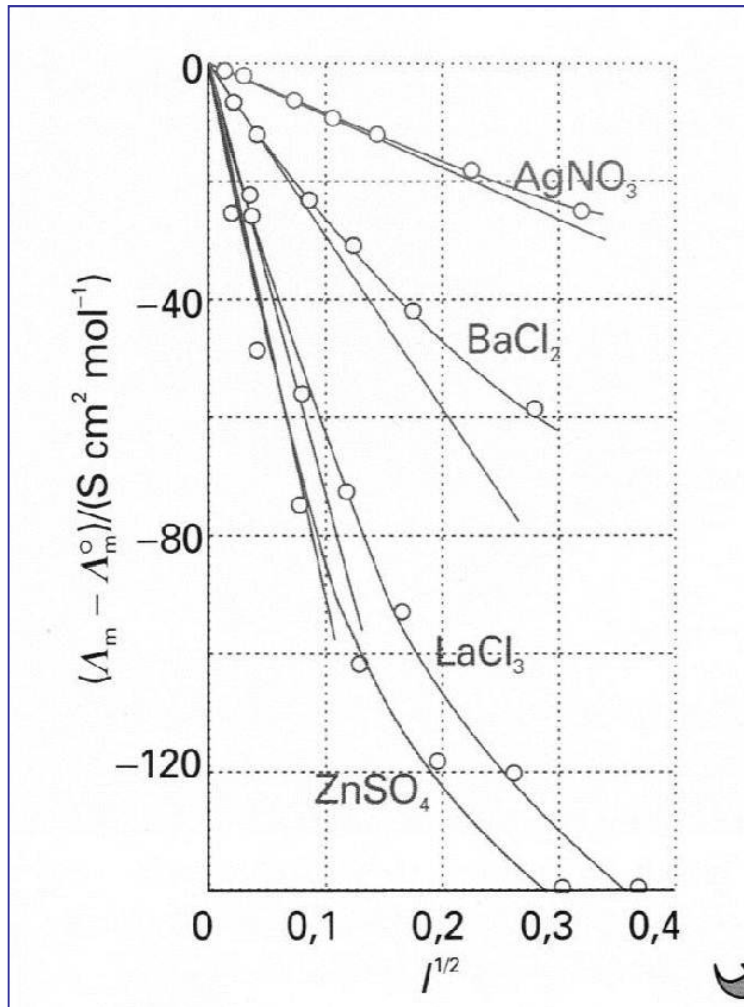


Al aumentar $c^{1/2}$, Λ disminuye

Debye –Huckel- Onsager (Onsager mejoro el tratamiento en 1927) aplicaron su teoría para calcular la movilidad de iones en disolución. Para el caso especial de un electrolito que da dos tipos de iones con $z^+ = |z^-|$, $c^+=c$

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left(az_+^3 + bz_+^3 \Lambda^0 \right) c_+^{1/2}$$

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos



Las disoluciones de electrolitos 1:1 con c^+ menor que $0,002 \text{ mol/dm}^3$ cumplen bien la ecuación de Onsager.

También se cumple bien para disoluciones muy diluidas de electrolitos de valencia mas alta, si se tiene en cuenta el apareamiento iónico al calcular c^+ y c^- .

4. Medida de la conductividad

La medida de la conductividad consiste, electrónicamente, en **medir la resistencia** y calcular su inversa.

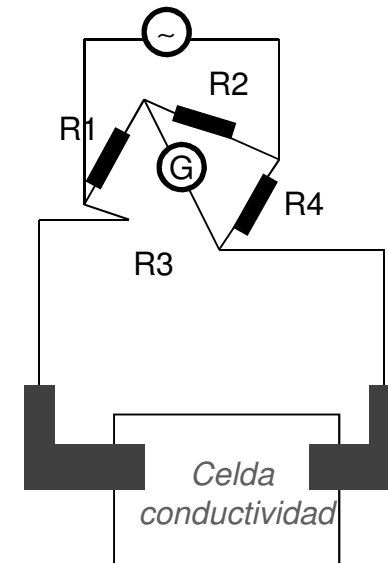
El circuito básico para medir resistencias es el puente de Wheatstone (corriente alterna).

De ese modo resulta equivalente a los efectos de medir resistencias pero evita que haya circulación de corriente en un solo sentido, lo cual generaría electrólisis y alteraría las soluciones medidas.

El circuito resultante se llama puente de Kohlrausch

R1 a R4 son resistencias de valor fijo, R3 es la resistencia a determinar, y R2 una resistencia variable. G es un galvanómetro (amperímetro).

Se ajusta R2 hasta que el galvanómetro indique que no circula corriente. Entonces se cumple:



$$R3 = R4 \times \frac{R1}{R2}$$

Los conductímetros modernos regulan automáticamente R2 hasta obtener corriente nula y calculan su inversa indicando directamente la conductividad de la celda (R3).

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

Las **celdas** generalmente consisten en dos láminas paralelas de platino u otro metal inerte en un recipiente de vidrio.

Para medir en soluciones acuosas suelen utilizarse dos hojas de 1cm² de superficie, distanciadas por 1cm y contenidas en una pequeña campana de vidrio que simplemente ofrece protección mecánica.

Resistencia R depende de la geometría de la celda mientras que la resistividad ρ , es la propiedad intrínseca del medio.

$$R = \rho l / A$$

Para **una celda determinada cuenta con parámetros A y L fijos** que pueden considerarse como “**constantes de celda**” y la medida de la resistencia, R, es inmediatamente convertible en resistividad, ρ .

$$R = \rho K$$

K= constante de la celda

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

Sin embargo **el valor de la constante de la celda no queda determinado exclusivamente por los valores de L y A.** 

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)

 lo que implica una mayor área efectiva

Como no se pueden medir estos efectos



Como ésto no se conoce *a priori*, lo que se hace es **calibrar la celda** con una solución patrón de conductividad conocida

Se usan disoluciones de KCl en agua ultrapura de concentración exactamente conocida, cuyos valores de conductividad se encuentran tabulados.

El valor de k vendrá dado por: **$k = \kappa/L$**

Por ejemplo, una solución 0.0200 molar de KCl a 25 °C tiene una conductividad de 2.768 mS/cm. Si al medir, a 25 °C, la conductividad de una disolución de KCl 0.0200 molar obtenemos una lectura de 2.58 mS cm⁻¹. Sustituyendo en la relación anterior obtenemos un valor para la constante de celda de 1.072 cm⁻¹.

5. Aplicaciones de la conductividad

- ❖ **Valoraciones:** La medida de κ permite hallar el punto final de una valoración, puesto que la gráfica de κ en función del volumen del reactivo añadido cambia de pendiente en el punto final.
- ❖ **Cinética:** para seguir los cambios de **concentración durante una reacción química entre iones en disolución**, lo cual permite seguir la velocidad de reacción
- ❖ **Constantes de equilibrio iónico:** como por ejemplo constantes de disociación de ácidos débiles, constantes del producto de solubilidad, la constante de ionización del agua y las constantes de asociación para la formación de pares iónicos.

