

1

TIPOS DE CONDUCTIVIDAD

1.1 Definición

1.2 Conductividad específica

1.2.1 Medición de conductividad de disoluciones de electrolitos

1.3 Conductividad molar

1.3.1 Variación de la conductividad molar con la concentración



**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

DISEÑO EDITORIAL

Veronica Piña Morales
Blanca Miriam Granados Acosta

ALUMNOS PARTICIPANTES

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

1.1 Definición

La conductividad es la propiedad que poseen los materiales para transportar energía eléctrica. De acuerdo con la nomenclatura establecida por Faraday, existen dos tipos de conductores, los de primera clase, son los metales, los cuales transfieren esta energía a través del flujo de electrones y los de segunda clase, se refieren a las disoluciones de electrolitos, éstos transportan masa y energía por medio del movimiento de iones. Figura 1.1

Las propiedades de los conductores electrónicos siguen la teoría de bandas del estado sólido. Los átomos aislados poseen valores de niveles de energía definidos y los electrones los ocupan de acuerdo a las leyes de la mecánica cuántica. Cuando los átomos están muy cercanos unos de otros, sus capas de electrones interactúan y las posiciones de los niveles de energía cambian.

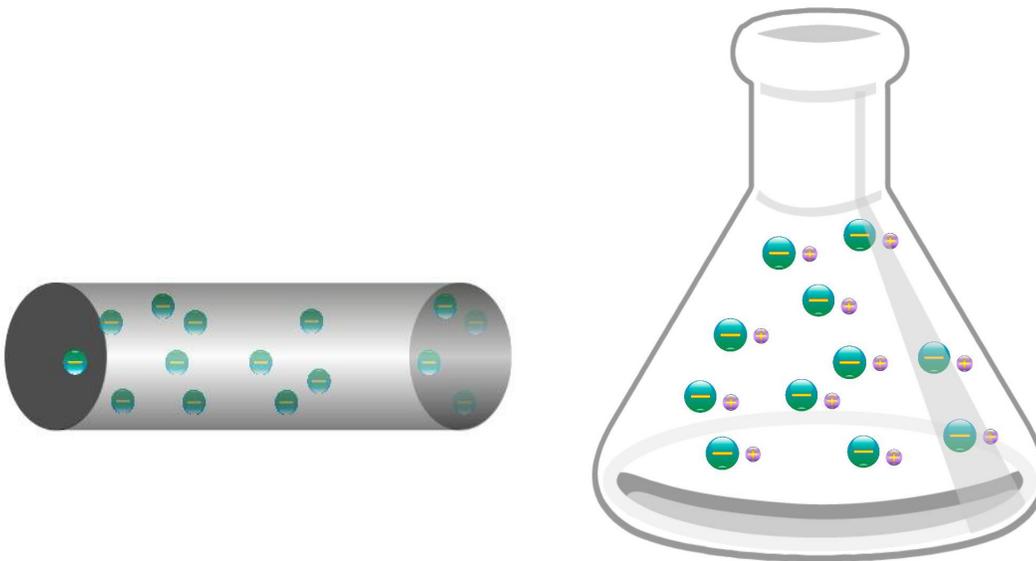


Figura 1.1. (a) Alambre metálico: conductor primera clase. (b) Disolución de un electrolito: conductor segunda clase.

En este trabajo se revisarán los conductores de segunda clase. En las disoluciones de electrolitos, se produce un movimiento de iones cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos. Estas especies cargadas eléctricamente se dirigen a su electrodo correspondiente, los cationes hacia el cátodo (electrodo cargado negativamente) y los aniones hacia el ánodo (electrodo cargado positivamente). Estas partículas se desplazan por influencia de un campo eléctrico y están inmersas en el disolvente, en la mayoría de los casos es el agua. La presencia del campo eléctrico es fácil de describir, no así, la interacción de los iones con las moléculas del disolvente y las interacciones ión-ión, en general, se toma el movimiento promedio de éstas. Esta migración es un proceso que genera energía eléctrica. (Crow, 1988)

1.2 Conductividad específica

La cantidad de energía eléctrica que se transporta por unidad de volumen (cm^3 o un m^3) de disolución de un electrolito, se conoce como conductividad específica, su símbolo es κ (κ :Kappa). Las unidades que se manejan para esta propiedad son Sm^{-1} o Scm^{-1} , S es el símbolo de Siemens y $\text{S}=\Omega^{-1}$, (Ω : Ohm).

También existe la resistividad o resistencia específica (ρ), propiedad que se opone al transporte de energía eléctrica y se expresa por la siguiente ecuación.

$$\rho = \frac{AR}{l} \quad (1.1)$$

Donde:

A área transversal de los electrodos

l distancia entre ellos

R resistencia

Por consiguiente, la conductividad específica (κ) es el inverso de la resistividad

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (1.2)$$

sustituyendo (1.2) en (1.1)

$$\kappa = \frac{l}{A} \frac{1}{R} \quad (1.3)$$

Donde:

l/A constante de la celda

1.2.1 Medición de conductividad de disoluciones de electrolitos

De acuerdo a la ley de Ohm el flujo de corriente en una celda de conductividad depende linealmente de la diferencia de potencial aplicado entre dos electrodos en disoluciones de electrolitos.

Para la medición de la resistencia desconocida de un electrolito, puede utilizarse un dispositivo llamado “Puente de Wheastone”, el cual está catalogado como conductímetro. Figura 1.2.

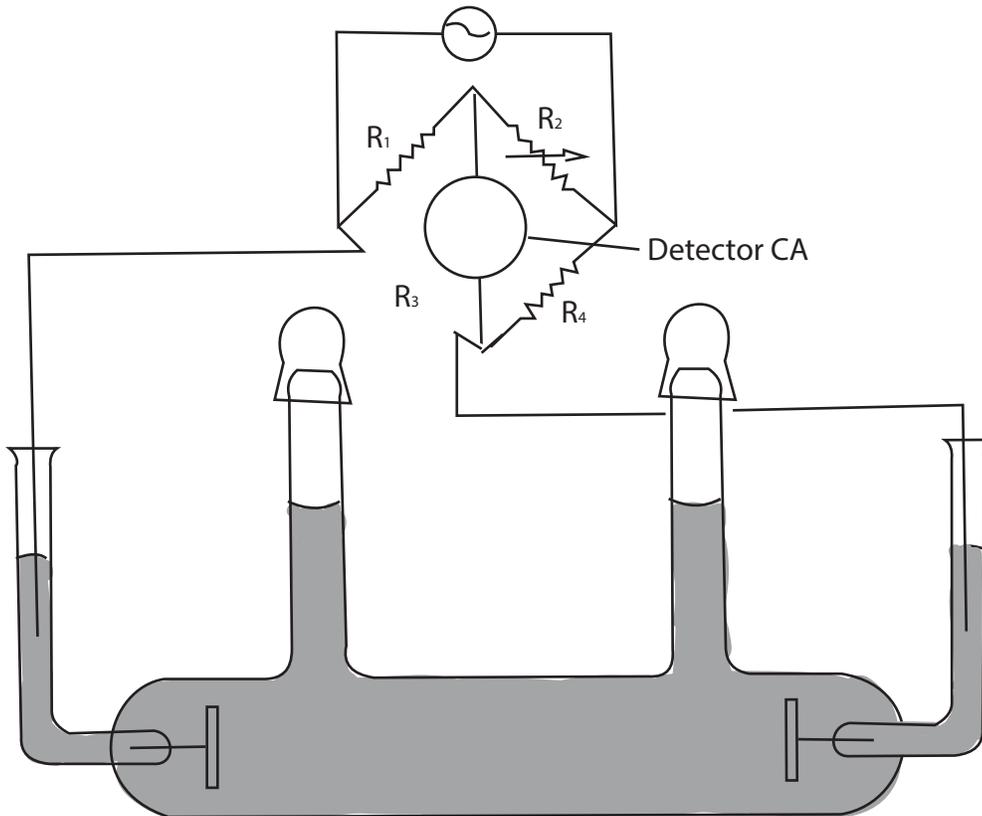


Figura 1.2. Puente de Wheastone (Atkins, 1991)

Las mediciones de conductividad se deben realizar con corriente alterna para evitar la electrólisis, este fenómeno ocurrirá si se maneja corriente continua o directa. Si se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos de una celda de conductividad, se forma una doble capa debido a la migración de iones, de carga opuesta a la carga de cada uno de los electrodos Figura 1.3 y el cambio de polaridad de cada uno de los electrodos ocurre en fracción de segundo (Hamann, 2007).

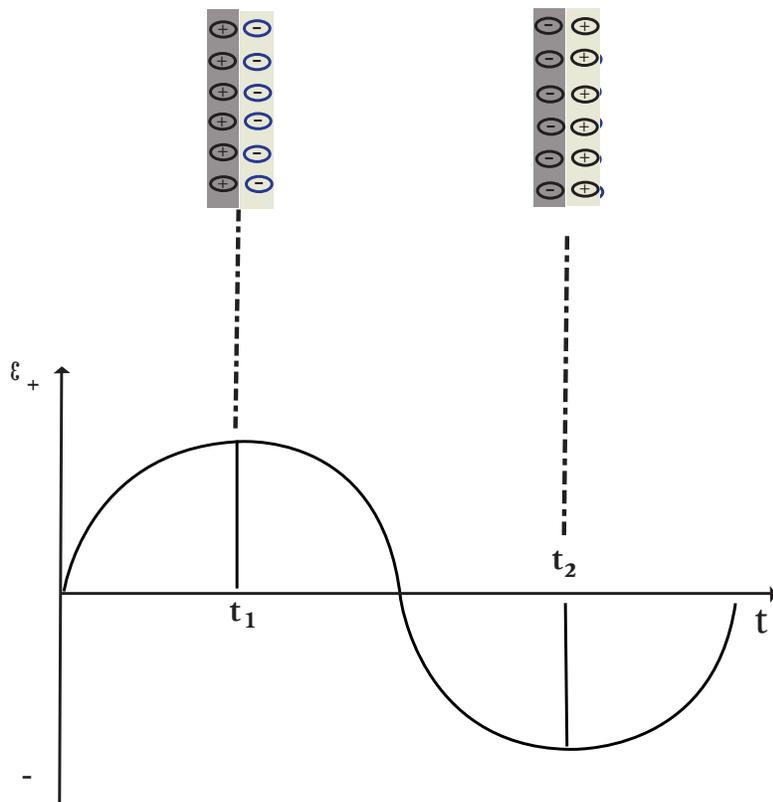


Figura 1.3. Cambio de polaridad de un electrodo, con corriente alterna. (Hamann, 2007)

1.3 Conductividad molar

Este parámetro se define como la cantidad de energía eléctrica que puede transportar un mol de electrolito, en disolución. El símbolo que se utiliza para describir esta medida es Λ .

La relación matemática entre la conductividad específica y la molar es

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000C} \quad (1.4)$$

Cuando κ , se expresa en Sm^{-1}

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C} \quad (1.5)$$

Cuando κ , se expresa en Scm^{-1}

Kohlrausch estableció que cada ión hace su propia contribución a la conductividad molar total, considerando que la migración de cada uno de ellos es independiente de los demás iones. Este fenómeno queda plasmado en la siguiente ecuación.

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (1.6)$$

Donde:

ν_+ subíndice del catión

ν_- subíndice del anión

λ_+ conductividad molar iónica del catión

λ_- conductividad molar iónica del anión

1.3.1 Variación de la conductividad molar en función de la concentración

Las conductividades molares dependen de la concentración del electrolito.

Electrolitos fuertes.

Los electrolitos fuertes son sustancias que están completamente ionizadas en disolución, en consecuencia, la concentración de iones en disolución es proporcional a la concentración del electrolito añadido. Entre éstos se incluyen

sales totalmente solubles y ácidos fuertes. Friedrich Kohlrausch demostró a través de una serie de experimentos de conductividad de disoluciones a bajas concentraciones, que los valores obedecen la siguiente ecuación.

$$\Lambda = \Lambda^\circ - k \sqrt{C} \quad (1.7)$$

Donde:

Λ° conductividad molar límite (a disolución infinita).

k constante de proporcionalidad

C concentración de electrolitos

En ésta ecuación Λ° es un parámetro definido teóricamente como conductividad molar límite (a dilución infinita) y se establece cuando la concentración del electrolito tiende a cero, lo que significa que cada ión está rodeado por una cantidad infinita de disolvente y puede determinarse experimentalmente para electrolitos fuertes y débiles. Fig 1.4 (Crow, 1988).

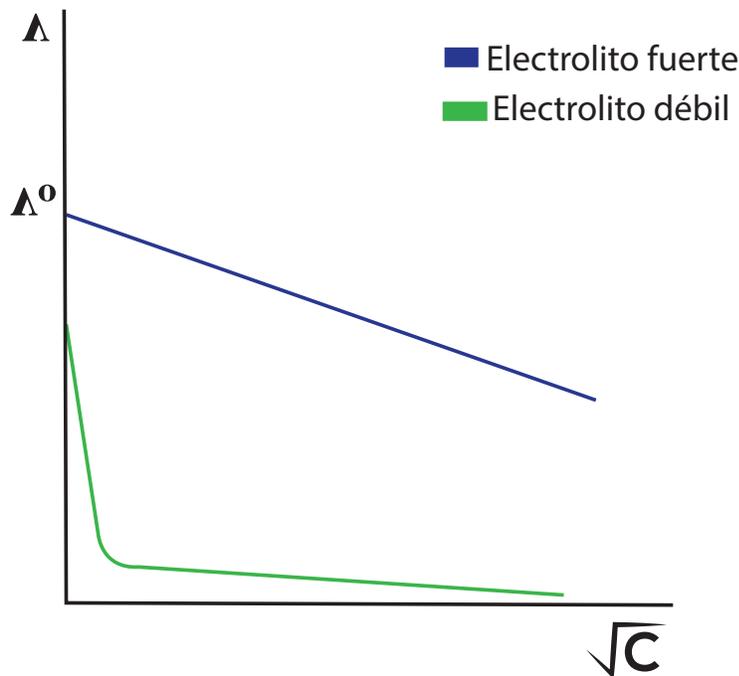


Figura 1.4 Conductividad molar de electrolitos fuertes y débiles.

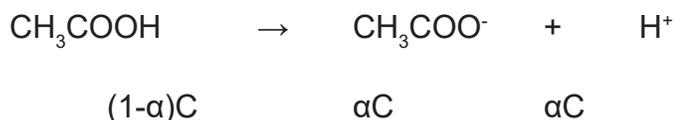
La tabla 1.1 presenta datos de conductividad molar límite (λ°) para algunos iones

Tabla 1.1 Conductividad molar límite de los iones a 25 °C, $\lambda^\circ/10^{-4} \text{ Sm}^2\text{mol}^{-1}$ (Castellan, 1987).

Ión	λ°	Ión	λ°
H ⁺	349.81	OH ⁻	198.3
Li ⁺	38.68	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.10	Cl ⁻	76.35
K ⁺	73.50	Br ⁻	78.14
Rb ⁺	77.81	I ⁻	76.84
Cs ⁺	77.26	NO ₃ ⁻	71.46
Ag ⁺	61.90	ClO ₃ ⁻	64.60
NH ₄ ⁺	73.55	BrO ₃ ⁻	55.74
(CH ₃) ₄ N ⁺	44.92	IO ₃ ⁻	40.54
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	32.66	ClO ₄ ⁻	67.36
(C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	23.42	IO ₄ ⁻	54.55
Be ²⁺	90.00	HCO ₃ ⁻	44.50
Mg ²⁺	106.1	HCOO ⁻	54.59
Ca ²⁺	119.00	CH ₃ COO ⁻	40.90
Sr ²⁺	118.90	CH ₂ BrCOO ⁻	39.22
Ba ²⁺	127.27	(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ O ⁻	30.39
Cu ²⁺	107.2	SO ₄ ²⁻	160.04
Zn ²⁺	105.6	C ₂ O ₄ ²⁻	148.30
Co ²⁺	110.00	CO ₃ ²⁻	138.6
Pb ²⁺	139.00	Fe(CN) ₂ ³⁻	302.7
La ³⁺	209.1	P ₃ O ₉ ³⁻	250.8
Ce ³⁺	209.4	Fe(CN) ₂ ⁴⁻	442.00
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	305.70	P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	374.8
[Ni ₂ tri-en ₃] ⁴⁺	210.00	P ₂ O ₇ ⁴⁻	383.6
[Co ₂ tri-en ₃] ⁶⁺	412.20	P ₂ O ₁₀ ⁴⁻	545.00

Electrolitos débiles.

Estas sustancias no se disocian completamente en iones lo que se justifica debido a que tienen valores de constante de equilibrio menores de uno. Como ejemplo se aborda el caso del ácido acético y se presenta en equilibrio de disociación y sus consideraciones correspondientes.



α es el grado de disociación

A partir de estas consideraciones se establece la constante de equilibrio

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (1.8)$$

De los estudios experimentales de Arrhenius el grado de disociación puede establecerse en términos de datos conductimétricos

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (1.9)$$

Sustituyendo la ec. 1.9 en la ec. 1.8, se obtiene

$$K = \frac{(\Lambda/\Lambda^0)^2 C}{1 - \Lambda/\Lambda^0} \quad (1.10)$$

reordenando

$$K = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda^{\circ 2}(1 - \Lambda/\Lambda^0)} \quad (1.11)$$

Realizando el tratamiento algebraico adecuado se obtiene

$$K\Lambda^{\circ 2} - K\Lambda^{\circ}\Lambda = \Lambda^2 C \quad (1.12)$$

Dividiendo entre $K\Lambda^{\circ 2}$, resulta

$$\frac{1}{\Lambda} - \frac{1}{\Lambda^{\circ}} = \frac{\Lambda C}{K\Lambda^{\circ 2}} \quad (1.13)$$

Dado que Λ es la conductividad experimental, se obtiene:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\circ} + \frac{\Lambda C}{K \Lambda^{\circ 2}} \quad (1.14)$$

Graficando $1/\Lambda$ vs ΛC y realizando una regresión lineal, con el inverso de la ordenada al origen se obtiene la conductividad molar límite (Λ°). Con la pendiente se puede obtener el valor de la constante de disociación (Castellan, 1987).

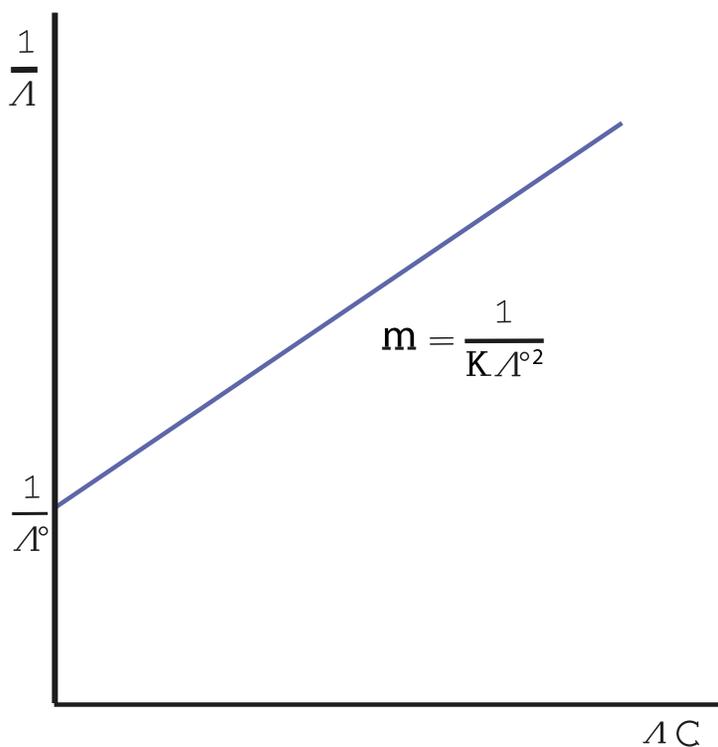


Figura 1.5 Determinación de la conductividad molar límite para electrolitos débiles.

Ejemplo

Una disolución de KCl presenta una conductividad de 0.14088 Sm^{-1} y tiene una resistencia de 654Ω , en una celda de conductividad determinada. En esta misma celda se coloca una disolución de NH_4OH 0.1 M , manifestando una resistencia de 2524Ω . Calcular

a) La constante de la celda.

Despejando de la ecuación 1.3

$$\frac{l}{A} = \kappa R$$

Sustituyendo los valores de la disolución del KCl

$$\frac{l}{A} = (0.14088 \text{ Sm}^{-1})(654 \Omega)$$

$$\frac{l}{A} = 92.1 \text{ m}^{-1}$$

b) La conductividad molar de la disolución del NH_4OH

Con el valor de la constante de celda y la resistencia se procede a evaluar la conductividad específica.

$$\kappa = \frac{l}{A} \frac{1}{R}$$

$$\kappa = (92.1 \text{ m}^{-1}) \frac{1}{2524 \Omega}$$

$$\kappa = 3.65 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$$

Con el valor de la conductividad específica y utilizando la ecuación 1.4

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000C}$$

$$\Lambda = \frac{3.65 \times 10^{-2} \text{Sm}^{-1}}{(1000)(0.1M)}$$

$$\Lambda_{\text{NH}_4\text{OH}} = 3.65 \times 10^{-4} \text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$$

c) El grado de disociación de la disolución del NH_4OH

Empleando la ecuación 1.6 para calcular la conductividad límite

$$\Lambda^\circ = \nu_+ \lambda_+^\circ + \nu_- \lambda_-^\circ$$

Sustituyendo los valores de la tabla 1.1, se obtiene

$$\Lambda^\circ = 271.85 \times 10^{-4} \text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$$

Sustituyendo en la ecuación 1.9

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$$

$$\alpha = \frac{3.65 \times 10^{-4} \text{Sm}^2\text{mol}^{-1}}{271.85 \times 10^{-4} \text{Sm}^2\text{mol}^{-1}}$$

$$\alpha = 0.0134$$

d) La constante de disociación.

despejando la constante de la ecuación 1.13

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A^{\circ}} + \frac{AC}{KA^{\circ 2}}$$

Se obtiene:

$$K = \frac{AC}{\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A^{\circ}}\right) A^{\circ 2}}$$

Sustituyendo los valores correspondientes y realizando las operaciones pertinentes, se obtiene

$$K = 1.827 \times 10^{-5}$$

Referencias bibliográficas

1. Atkins, P.W. (1991) **Fisicoquímica**. 3a Ed. Addison Wesley, E.U.A.
2. Castellan, G.W. (1987) **Fisicoquímica**. 2a Ed. Addison Wesley, México.
3. Crow, D.R. (1988) **Principles and Applications of Electrochemistry**. 3a Ed. Chapman & Hall. Great Britain.
4. Hamann, C.H., Hamnett, A. (2007) Vielstich, W. **Electrochemistry**. 3a Ed. Wiley-VCH. Germany.



Atribución-NoComercial-CompartirIgual
CC BY-NC-SA