

Manual de

CONDUCTIVIDAD DE ELECTROLITOS



PAPIME PE205917



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



Trabajo realizado con el apoyo de Programa
UNAM-DGAPA-PAPIME, PE205917

Manual de
**CONDUCTIVIDAD
DE ELECTROLITOS**

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

ÍNDICE:

Capítulo 1: Tipos de conductividad	
1.1 Definición	1
1.2 Conductividad específica	2
1.2.1 Medición de conductividad de disoluciones de electrolitos	3
1.3 Conductividad molar	5
1.3.1 Variación de la conductividad molar con la concentración	6
Capítulo 2: Números de transferencia	14
2.1 Definición	15
2.2 Determinación experimental del número de transferencia	19
2.2.1 Frontera Móvil	19
2.2.2 Método de Hittorf	21
Capítulo 3: Teoría de Onsanger	30
3.1 Interacciones ion-ion y ion-disolvente	31
3.2 El potencial eléctrico en la vecindad de un ion	34
3.3 Fuerza de electrolitos completamente disociados	40
Capítulo 4: Aplicaciones de las mediciones conductimétricas	46
4.1 Determinación experimental de la conductividad molar Límite de dos electrolitos KCl (fuerte) y CH ₃ COOH (débil)	47
4.2 Valoración ácido base por conductimetría	61
4.3 Determinación de solubilidad y del producto de solubilidad de sulfato de bario y cloruro de plata	70

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

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.

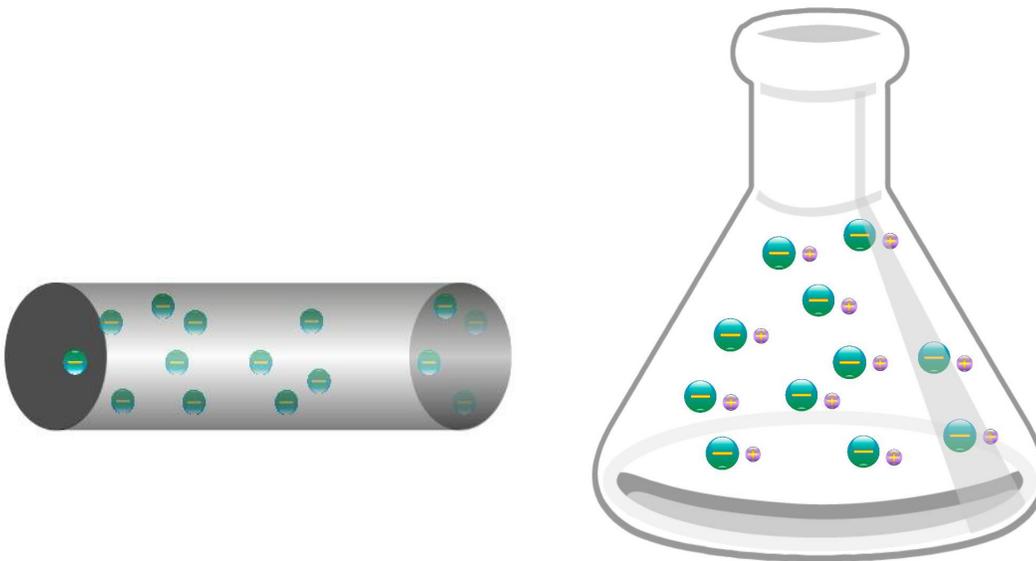


Figura 1.1. (a) Alambre metálico: conductor primera clase. (b) Disolución de un electrolito: conductor segunda clase.

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.

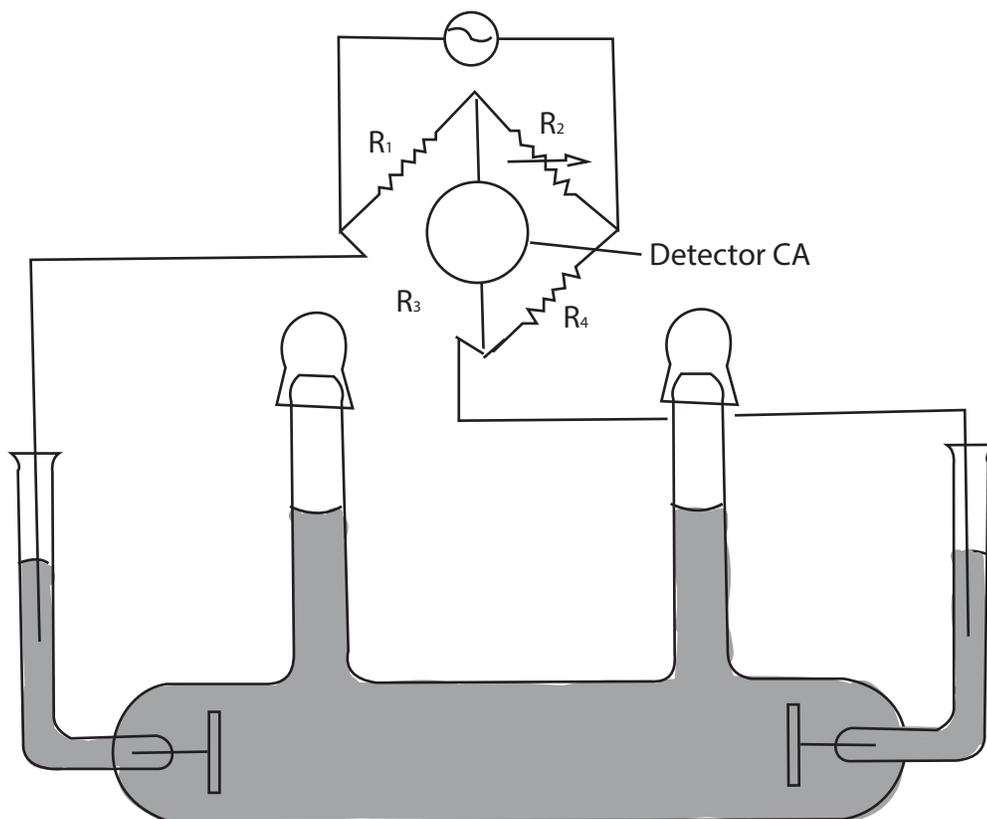


Figura 1.2. Puente de Wheastone (Atkins, 1991)

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).

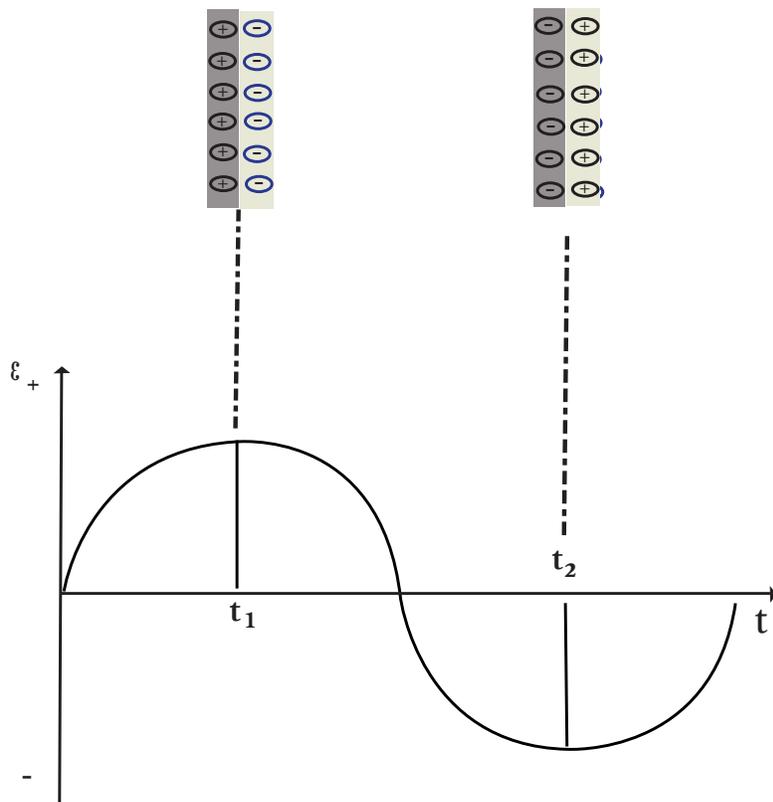


Figura 1.3. Cambio de polaridad de un electrodo, con corriente alterna. (Hamann, 2007)

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).

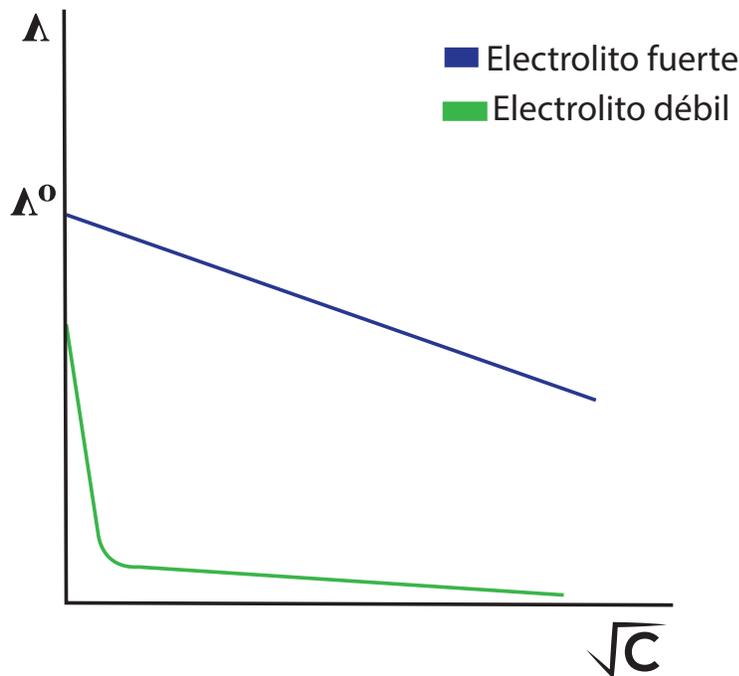


Figura 1.4 Conductividad molar de electrolitos fuertes y débiles.

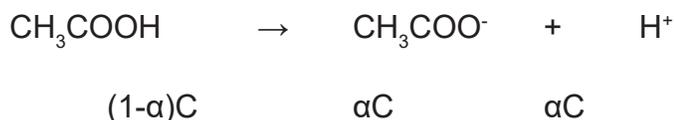
La tabla 1.1 presenta datos de conductividad molar límite (λ°) para algunos iones

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

$$K = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda^{02}(1 - \Lambda/\Lambda^0)} \quad (1.11)$$

Realizando el tratamiento algebraico adecuado se obtiene

$$K\Lambda^{02} - K\Lambda^0\Lambda = \Lambda^2 C \quad (1.12)$$

Dividiendo entre $K\Lambda^{02}$, resulta

$$\frac{1}{\Lambda} - \frac{1}{\Lambda^0} = \frac{\Lambda C}{K\Lambda^{02}} \quad (1.13)$$

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).

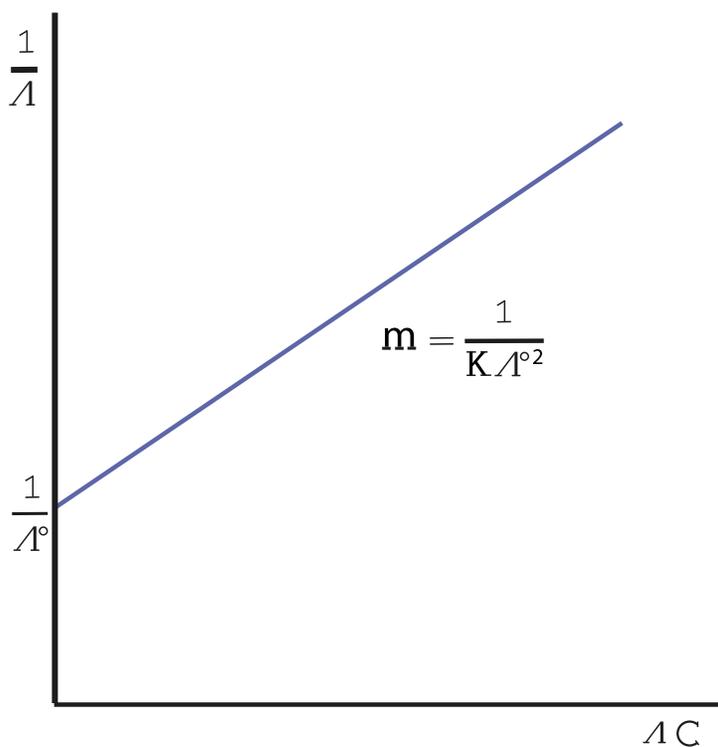


Figura 1.5 Determinación de la conductividad molar límite para electrolitos débiles.

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.

2

NÚMEROS DE TRANSFERENCIA

2.1 Definición

2.2 Determinación experimental del número de transferencia

2.2.1 Frontera Móvil

2.2.2 Método de Hittorf

2.1 Definición

El número de transferencia, también conocido como número de transporte, está definido como la fracción de la corriente eléctrica transportada por un ión y se puede establecer matemáticamente por la ecuación:

$$t_+ = \frac{v_+ \lambda_+}{v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-} \quad (2.1)$$

Donde:

t_+ número de transporte del catión

v_+ subíndice del catión

v_- subíndice del anión

λ_+ conductividad molar iónica del catión

λ_- conductividad molar iónica del anión

Para un anión

$$t_- = \frac{v_- \lambda_-}{v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-} \quad (2.2)$$

Las conductividades molar iónicas están dadas por:

$$\lambda_+ = z_+ F u_+ \quad (2.2 \text{ a})$$

$$\lambda_- = z_- F u_- \quad (2.2 \text{ b})$$

Donde:

z_+ , z_- cargas del catión y del anión

F constante de Faraday

u_+ y u_- movilidades del catión y del anión

Sustituyendo las ecuaciones (2.2 a) y (2.2 b) en 2.2, se obtiene:

$$t_+ = \frac{v_+ z_+ F u_+}{v_+ z_+ F u_+ + v_- z_- F u_-} \quad (2.3)$$

Para todos los electrolitos, se cumple la siguiente expresión dado que son especies neutras

$$|v_+ z_+| = |v_- z_-| \quad (2.4)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación 2.3 y desarrollando la ecuación

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (2.5)$$

Y para el anión

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (2.6)$$

Definiendo

$$u_i = v_i / E \quad (2.7)$$

Donde:

v_i velocidad del ión

E campo eléctrico

Sustituyendo en Ec. 2.5, se obtiene el número de transporte para el catión (Ec 2.8)

$$t_+ = \frac{v_+/E}{v_+/E + v_-/E} \quad (2.7 a)$$

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad (2.8)$$

Y análogamente el número de transporte para el anión será

$$t_- = \frac{\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \quad (2.9)$$

Todas las ecuaciones anteriores se aplican para disoluciones que contiene un solo electrolito (Hamann, 2007). Para las disoluciones que contiene dos o más electrolitos se tiene la siguiente expresión:

$$t_i = \frac{C_i \lambda_i}{\sum C_i \lambda_i} \quad (2.10)$$

Donde:
 C_i concentración de cada ión

La sumatoria del número de transferencia de todos los iones debe ser la unidad

$$\sum t_i = 1 \quad (2.11)$$

Para disoluciones de un solo electrolito

$$t_+ + t_- = 1 \quad (2.12)$$

Ejemplo 2.1

Calcular el número de transferencia de cada ión, en una disolución de bromuro de magnesio (MgBr₂).

Empleando la ecuación 2.1 para el catión

$$t_+ = \frac{\nu_+ \lambda_+}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-}$$

Sustituyendo los valores de la tabla 1.1

$$t_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{(1)106.1 \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{m o l}^{-1}}{[(1)106.1 + (2)78.14] \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{m o l}^{-1}}$$

Se obtiene

$$t_{\text{Mg}^{2+}} = 0.404$$

Para el anión se utiliza la ecuación 2.2

$$t_{-} = \frac{\nu_{-} \lambda_{-}}{\nu_{+} \lambda_{+} + \nu_{-} \lambda_{-}}$$

Sustituyendo los valores de la tabla 1.1

$$t_{\text{Br}^{-}} = \frac{(2)78.14 \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{m ol}^{-1}}{[(1)106.1 + (2)78.14] \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{m ol}^{-1}}$$

Resulta

$$t_{\text{Br}^{-}} = 0.596$$

Ejemplo 2.2

¿Cuál es el valor del número de transferencia de cada ión, de una disolución que contiene cloruro de sodio 0.1 M y cloruro de magnesio 0.05M?

Primero se determina las concentraciones de cada uno de los iones

$$C_{\text{Na}^{+}} = 0.1 \text{M}$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = 0.05 \text{M}$$

$$C_{\text{Cl}^{-}} = 0.15 \text{M}$$

Posteriormente usando la ecuación 2.10 para cada uno de los iones

$$t_i = \frac{C_i \lambda_i}{\sum C_i \lambda_i}$$

Sustituyendo los valores correspondientes de la tabla 1.1 y los valores de cada una de las concentraciones, se obtiene para el ión sodio.

$$t_{\text{Na}^{+}} = \frac{(0.1 \text{M}) 50.1 \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{m o l}^{-1}}{[(0.1 \text{M})50.1 + (0.05 \text{M}) 106.1 + (0.15)76.35] \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{m o l}^{-1}}$$

$$t_{\text{Na}^{+}} = 0.230$$

Para el ión magnesio

$$t_{\text{mg}^{2+}} = \frac{(0.05M)106.1 \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}}{[(0.1M)50.1 + (0.05M)106.1 + (0.15)76.35] \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}}$$

$$t_{\text{Mg}^{2+}} = 0.244$$

Para el ión cloruro

$$t_{\text{Cl}^{-}} = \frac{(0.15M)501.1 \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}}{[(0.1M)50.1 + (0.05M)106.1 + (0.15)76.35] \times 10^{-4} \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}}$$

$$t_{\text{Cl}^{-}} = 0.526$$

2.2 Determinación experimental del número de transferencia

2.2.1 Frontera Móvil

En este método para medir el número de transferencia, se utiliza una celda vertical, (Figura 2.1.). Este dispositivo consta de un tubo cilíndrico con dos electrodos fijos, uno en cada extremo. Se colocan dos disoluciones de diferente electrolito, con un ión en común. Si se va a medir el número de transferencia del catión, el ión común debe de ser el anión y si va a medir el del anión, el ión común debe de ser el catión (Castellan, 1987).

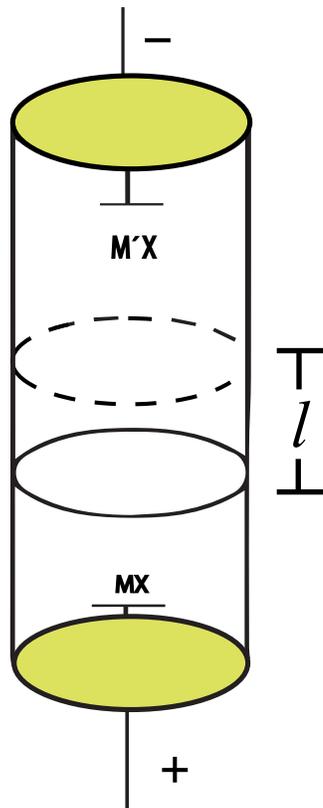


Figura 2.1 Frontera Móvil

El número de moles de M^{z+} producidos por la electrólisis y transferidos, es igual a

$$n = t_+ \frac{Q}{z_+ F} \quad (2.13)$$

Donde:

Q es igual a la carga eléctrica

Ese número de moles transferidos, corresponden a los transportados, por lo tanto

$$n = \hat{c} i a \quad (2.13a)$$

Donde:

a área transversal de la celda

l es la distancia recorrida por los iones

\hat{c} es la concentración específica (mol/cm^3 ó mol/m^3)

Igualando las dos ecuaciones, resulta

$$t_+ \frac{Q}{z_+ F} = \hat{c} i a \quad (2.13b)$$

Despejando el número de transferencia

$$t_+ = \frac{z_+ F \hat{c} i a}{Q} \quad (2.14)$$

2.2.2 Método de Hittorf

La celda de este método de medición, físicamente es distinta a la celda electrolítica común, ya que posee tres compartimientos (figura 2.2), una región anódica, una central y una catódica, mientras que la electrolítica es un solo recipiente. Las disoluciones que están presentes en las tres zonas, están conformadas por el mismo electrolito, las cuales se analizan después de haber ocurrido el proceso de electrólisis por un tiempo determinado (1-2 horas aproximadamente)

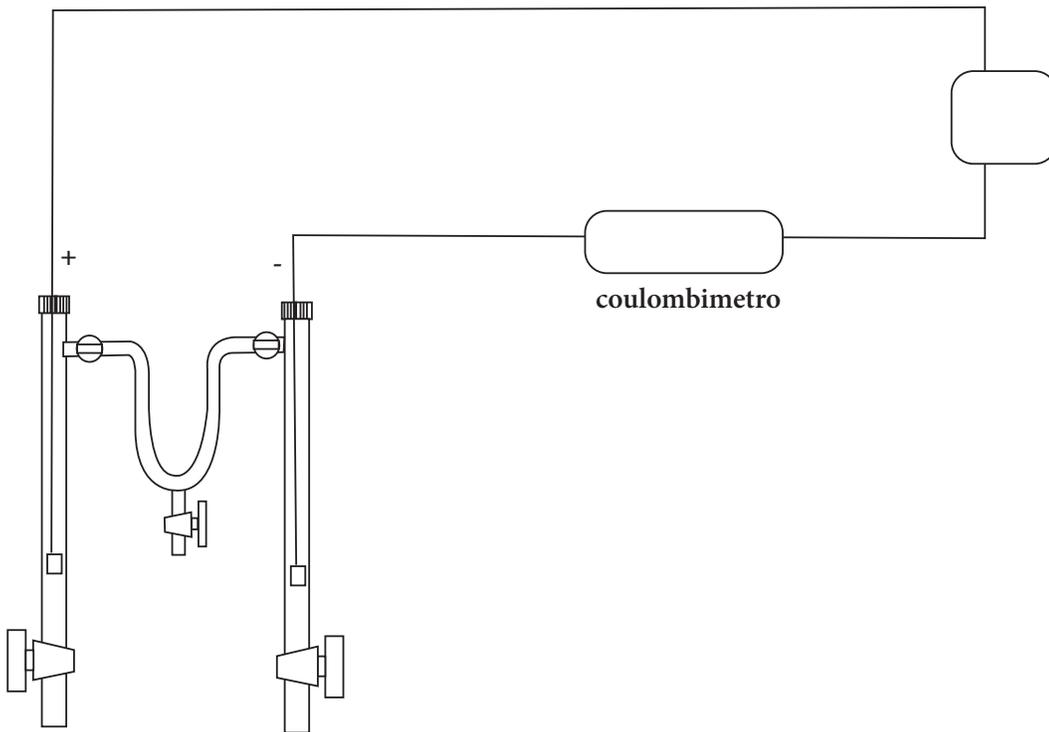


Figura 2.2 Esquema de la celda Hittorf (Castellan, 1987; Crow, 1988)

Las figuras 2.3 y 2.4 muestran el mecanismo propuesto por Hittorf para el proceso de electrólisis cuando los electrodos de trabajo están conformados con metales, cuyos cationes son componentes de la disolución electrolítica, y cuando una carga de Q coulombios pasan por ésta. Se observa que la concentración del electrolito en la región central de la celda electrolítica permanece sin cambios al final de la electrólisis.

Considere que un electrolito se representa por la fórmula MX y en disolución sus componentes son M^{Z^+} y X^{Z^-} , en donde el valor absoluto de las cargas es igual $|Z^+|=|Z^-|$ (un ejemplo es el electrolito $CuSO_4$, los iones en disolución son $|Cu^{2+}|=|SO_4^{2-}|$).

Durante el proceso de electrólisis los iones M^{Z^+} migran hacia el cátodo y se depositan de acuerdo a la semi reacción $M^{Z^+} + Ze^- \rightarrow M^0$, y el ánodo se disuelve en relación con: $M^0 \rightarrow M^{Z^+} + 2e^-$

Conforme a las leyes de Faraday, cuando fluye una carga de Q coulombios por la celda, se depositan en la superficie del cátodo $Q / |Z^+| F$ moles de M^{Z^+} .

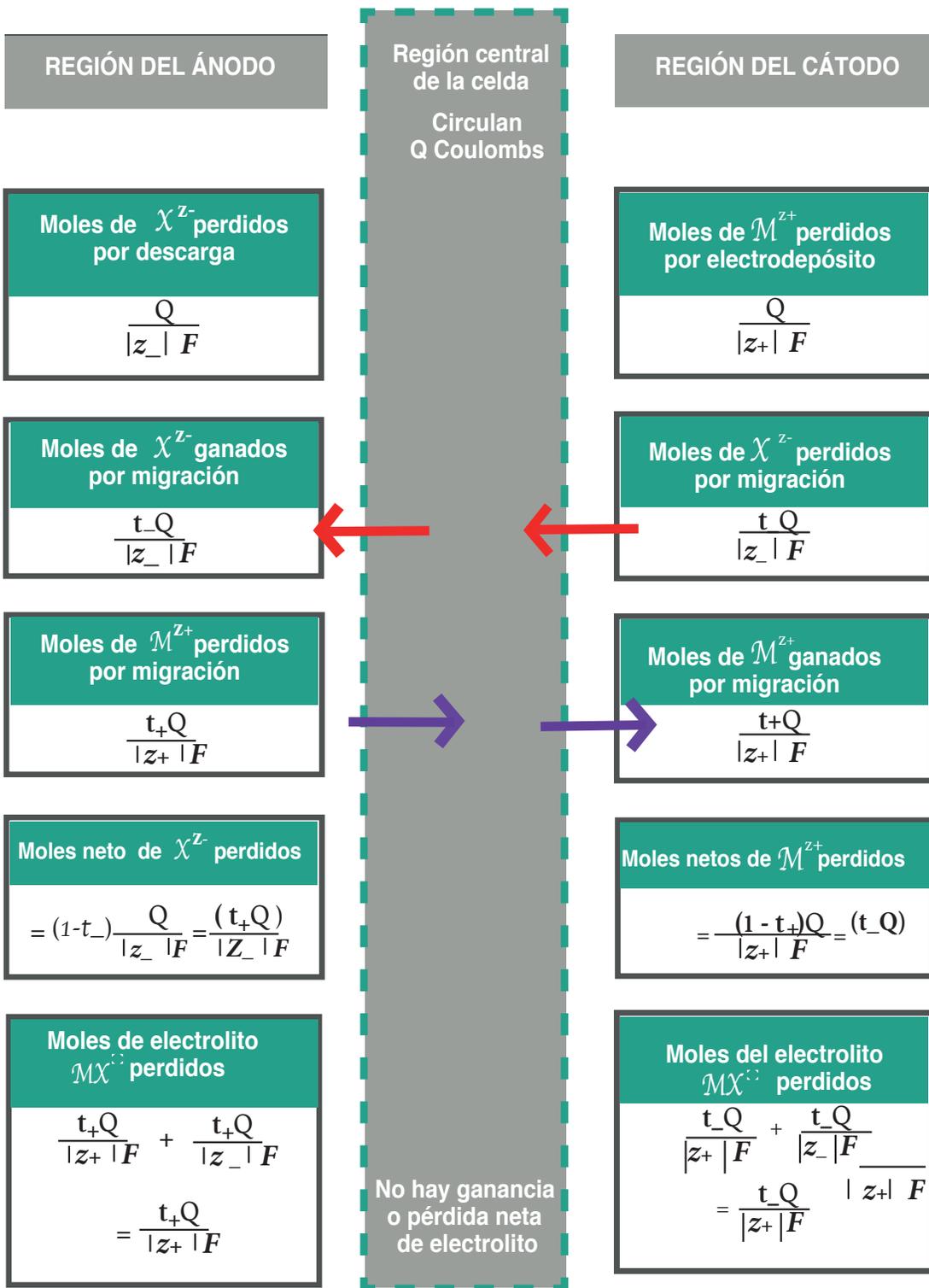


Figura 2.3 Mecanismo de electrólisis de la celda de Hittorf cuando los electrodos son del mismo metal que los cationes de la disolución electrolítica (Crow, 1988)

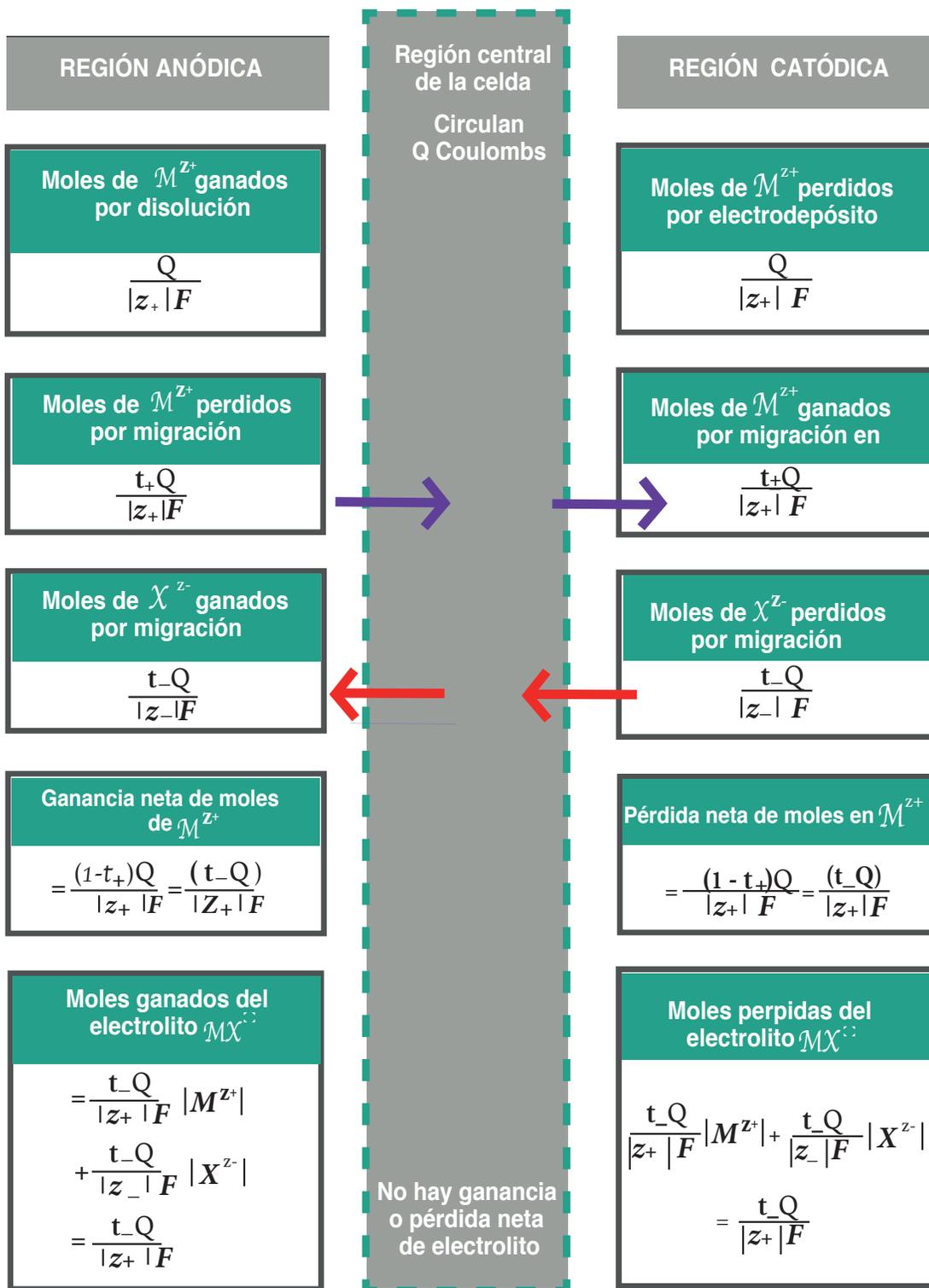


Figura 2.4 Mecanismo para el proceso de la electrólisis en la celda de Hittorf cuando el anión y el catión se descargan en electrodos inertes (Crow, 1988)

De este número de moles depositados $Q / |z_+| F$, sólo una cantidad de $(t_+ Q / |z_+| F)$ la proporciona el proceso de migración. La cantidad restante debe ser proporcionada por el electrolito en las cercanías de la superficie del cátodo. La mayor parte de los iones M^{z+} que se depositan son los de la superficie inmediata del electrodo en el momento de iniciar la electrólisis.

Durante el proceso de electrólisis se establece un gradiente de concentración entre la disolución en la superficie del cátodo y las regiones de la disolución más allá del electrodo.

A través de este gradiente, los iones M^{z+} y X^{z-} se van a difundir en un tiempo determinado cuando ha pasado una cantidad de Q coulombs, $t_+ Q / |z_+| F$ moles de M^{z+} han viajado por efecto de la difusión y se han depositado como M^0 para establecer una cantidad total de $Q / |z_+| F$ moles de M^0 depositados.

Cuando fluye una cantidad de corriente estable, el gradiente de concentración en la superficie del electrodo se ajusta automáticamente para mantener la velocidad de la corriente de difusión. La difusión de ambos iones del electrolito permite sugerir que se proporcionan suficientes aniones en esta región y que la velocidad de migración del anión hacia el cátodo es constante. En la (Figura 2.3) se observa que hay una pérdida neta de $(t_- Q) / |z_-| F$ moles del catolito.

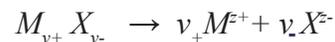
Este mismo fenómeno ocurre en la región anódica. Después de pasar una carga de Q coulombs $Q / |z_+| F$ moles de ión M^{z+} que se han disuelto en el ánodo, de los cuales $t_+ Q / |z_+| F$ migran dejando una ganancia neta de $t_+ Q / |z_+| F$ moles de M^{z+} en el anolito. Esto se complementa por la migración hacia el anolito de $t_- Q / |z_-| F$ moles de X^{z-} . Por lo tanto se presenta una ganancia neta de $t_- Q / |z_-| F$ moles de electrolito en la disolución del anolito

En la región central de la celda se ha ganado, proveniente de la región del ánodo lo que ha donado a la región del cátodo y viceversa. En estos dos procesos no hay ganancia ni pérdida del electrolito durante el proceso de la electrólisis, a menos que el proceso de difusión sea muy prolongado (como se explicó anteriormente) y se extienda más allá de las superficies de los electrodos donde es significativa la migración y se invalidan los cálculos.

Es importante mencionar para el caso anterior, en donde los cationes son los que reaccionan en el cátodo y que la pérdida o ganancia en ambas regiones de los electrodos están en función de los números de transferencia de los iones. Es evidente que el número de transporte del catión no puede determinarse independientemente y debe estimarse a partir de la expresión:

$$t_+ + t_- = 1$$

Para el caso general, donde un electrolito cuyos iones se dispersan en disolución de acuerdo a la relación:



Entonces la pérdida y ganancia respectiva en el anolito y catolito están dados por la ecuación

$$\frac{t_- Q}{|z_+| F} |M^{z_+}| + \frac{t_+ Q}{|z_-| F} |X^{z_-}|$$

Donde: $|z_+| \neq |z_-|$

sin embargo, la relación siguiente se cumple

$$v_+ z_+ = v_- z_-$$

Con respecto a la ganancia y pérdida se expresa de acuerdo a la ecuación

$$\frac{t_- Q}{|z_+| F} (M^{z_+}) + \left(\frac{v}{v}\right) \left(\frac{t_- Q}{|z_+| F}\right) = \frac{t_- Q}{|z_+| F} \text{ moles de } M_{v_+} X_{v_-}$$

Por ejemplo, para el caso de los haluros de cobre (II) CuX_2 , en donde $z_+ = 2$, $z_- = -1$ y $v_+ = 1$, $v_- = 2$ la ganancia y pérdida está expresada por:

$$\frac{t_- Q}{2F} |\text{Cu}^{2+}| + \frac{2t_- Q}{2F} |\text{X}^-| = \frac{t_- Q}{2F} |\text{CuX}_2|$$

El proceso de electrólisis no siempre es tan simple y se debe tener precaución en el cálculo del número de transporte y establecer con precisión las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos. Para la electrólisis de sales de metales usando electrodos inertes como los de platino e hidrógeno que no poseen elementos relacionados con el catión pueden ser descartados (del cálculo del número de transporte); simultáneamente puede desprenderse oxígeno en lugar del anión. Aún si el anión del electrolito y el catión reaccionan en los electrodos, el resultado neto usando los electrodos inertes será diferente con respecto al caso mencionado anteriormente. El mecanismo se muestra en la figura 2.4. Aquí se observa que hay una pérdida neta de electrolito en las regiones del ánodo y cátodo. Nuevamente se observa que no hay ganancia o pérdida en la región central de la celda electrolítica.

Para este caso en el cátodo los cationes M^{z+} se depositan de acuerdo a la siguiente semi reacción $\text{M}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$ y los iones X^{z-} reaccionan de acuerdo a: $\text{X}^{z-} \rightarrow \text{X} + z\text{e}^-$

El diagrama de este método experimental de Hittorf se presenta en la Figura 2.2.

Después de la electrólisis se analizan muestras de las disoluciones de los compartimentos del cátodo y ánodo. También se recomienda analizar una muestra de la disolución de la región central de la celda electroquímica para conocer su composición y saber si hubo cambio.

Es muy importante que las concentraciones de los compartimentos estén referidas a una masa de disolvente ya que los cambios de concentración en la disolución electrolítica están asociados a cambios de volumen. Esto se debe al hecho de que las especies iónicas están asociadas a una esfera de hidratación que transportan simultáneamente con ellos durante el proceso de electrólisis.

Suponga que una masa de disolvente contiene n_0 moles del catión inicialmente y n después de la electrólisis. Si n_e es el número de moles depositadas en el cátodo (determinadas con un coulombímetro), $t_+ n_e$ es el número añadido a la región del cátodo debido a la migración.

Realizando un balance se tiene

$$n - n_0 = n_e - t_+ n_e$$

por lo tanto:

$$t_+ = \frac{n_e + n_0 - n}{n_e}$$

El método de Hittorf resulta ser un excelente ejemplo de la naturaleza del proceso de electrólisis. En la práctica, sin embargo, es obvio que hay algunos detalles que no permiten la estimación de pequeños cambios de concentración (Crow, 1988).

Ejemplo:

En una celda de Hittorf, se analizó inicialmente la disolución de nitrato de plata y contenía 0.2180 g de esta sal y 28.755 g de agua, después de la electrólisis, se encontró que había 0.2701 g de este electrolito en la misma cantidad de agua. Por otra parte, durante la electrólisis se depositaron de 0.06304 g de plata. Estimar el número de transferencia de los iones plata y nitrato.

Primero se calcula el número de moles de cada etapa.

$$n_0 = \frac{0.218g}{169.86g\text{mol}^{-1}} = 1.2832 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$n = \frac{0.2701g}{169.86g\text{mol}^{-1}} = 1.5901 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$n_e = \frac{0.06304g}{107.86g\text{mol}^{-1}} = 5.844 \times 10^{-4} \text{mol}$$

Aplicando la ecuación

$$t_+ = \frac{n_e + n_0 - n}{n_e}$$

Sustituyendo

$$t_{\text{Ag}^+} = \frac{(0.5844 + 1.2832 - 1.5901) \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.5844 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$t_{\text{Ag}^+} = 0.475$$

Aplicando la ecuación 2.12 y despejando el número de transferencia del anión

$$t_+ + t_- = 1$$

Se tiene

$$t_{\text{NO}_3^-} = 1 - 0.475$$

$$t_{\text{NO}_3^-} = 0.525$$

Referencias bibliográficas

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

3

TEORÍA DE ONSANGER

- 3.1** Interacciones ion-ion y ion-disolvente
- 3.2** El potencial eléctrico en la vecindad de un ion
- 3.3** Fuerza de electrolitos completamente disociados

Lars Onsager, químico noruego, realizó importantes contribuciones en los estudios de los efectos de las interacciones ion-ion y ion-disolvente, procesos que perturban la conductividad. Para un mejor entendimiento de esta teoría se introducen algunos elementos de la teoría de Debye-Hückel, que son necesarios y se presentan en la siguiente sección.

3.1 Interacciones ion-ion y ion-disolvente

Los electrolitos fuertes se disocian completamente en disoluciones acuosas, sin embargo, los iones no son totalmente libres para moverse independientemente uno de otro a través del disolvente, excepto cuando están infinitamente diluidas. Una forma de explicar el comportamiento de una disolución que contiene iones de un electrolito, es suponer que los iones se mueven al azar debido a un movimiento bastante violento. A pesar de esta condición, existen las fuerzas coulombianas que ejercen su influencia en cierta medida en las interacciones electrostáticas entre catión y anión, los cuáles estarán rodeados en un determinado tiempo por una "atmósfera de iones" que contiene una proporción relativa de iones que llevan carga de un signo opuesto al ion central. En otras palabras, la teoría de Debye-Hückel determina que cada ion es rodeado por una atmósfera de contraiones (iones de carga opuesta), o sea un catión es rodeado por aniones; y un anión es rodeado por cationes. Los iones de carga opuesta se atraen entre sí, como resultado de ello, los cationes y aniones no están distribuidos uniformemente en la disolución sino que los aniones tienden a localizarse próximos a los cationes y viceversa. Globalmente, la disolución es eléctricamente neutra, pero en la cercanía de un ión, hay un exceso de contraiones. En promedio un ion determinado tiene próximos más contraiones que iones de su misma carga, que van y vienen en todas direcciones. Esta nube, se considera de forma esférica de carga opuesta que rodea al ion central, y es conocida, como ya se dijo anteriormente atmósfera de contraiones, Fig. 3.1.

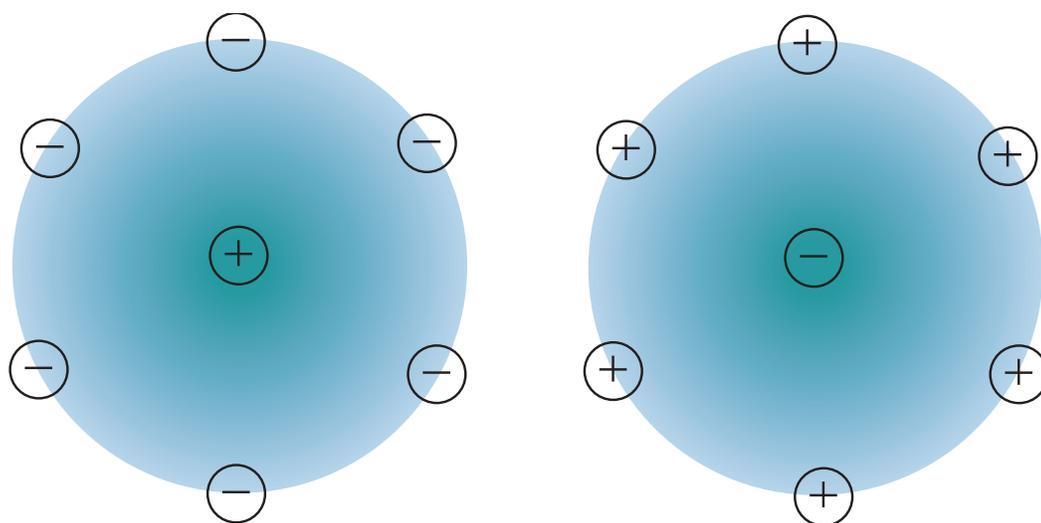


Figura 3.1. Atmósfera de contraiones

El movimiento de iones bajo la influencia de un campo aplicado va a ser lento y sujeto a la interrupción por el movimiento iónico. Bajo la influencia de dicho campo, el movimiento de la atmósfera ocurre en una dirección opuesta al ion central, dando lugar a la descomposición continua y a la reestructuración de la atmósfera, donde se producen en una sola dirección a través de las disoluciones. El tiempo transcurrido entre la reestructuración de la atmósfera y el movimiento del ion central hace que la atmósfera quede distribuida asimétricamente alrededor del ion central causando una atracción de este último en una dirección opuesta a la de su movimiento. Esto se conoce como el efecto de asimetría o de relajación. Además, los iones centrales experimentan un impedimento viscoso para su movimiento a causa de iones solvatados de la atmósfera, la cual va en dirección opuesta al ion central, produciendo un movimiento del disolvente, también en dirección opuesta, este fenómeno se conoce como efecto electroforético. Figura 3.2 (Castellan, 1987).

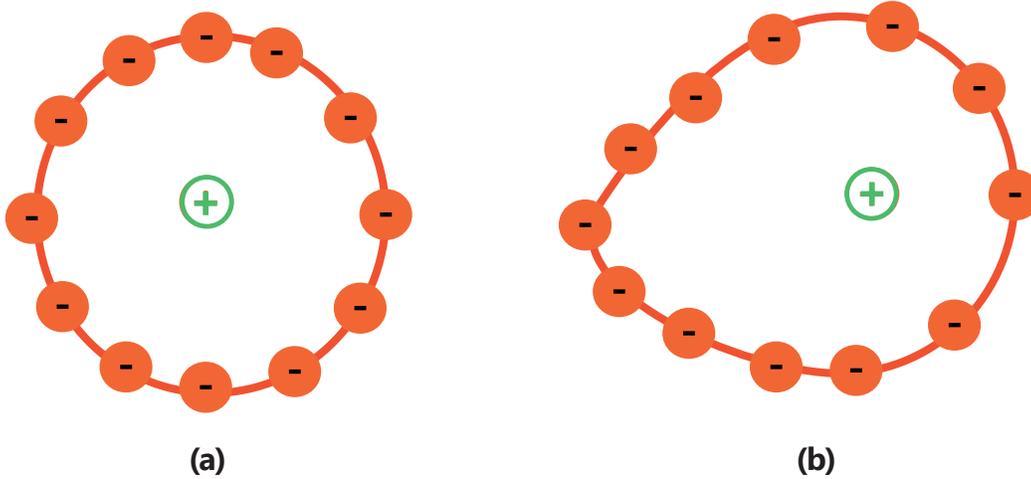
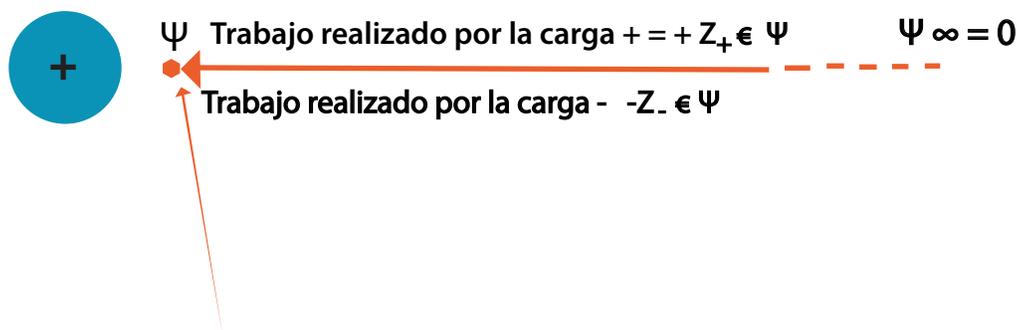


Figura 3.2. Efecto de asimetría: (a) Sin campo. (b) Con campo

Tales interacciones evidentemente deben aumentar en importancia al incrementar la concentración del electrolito. En otra situación extrema, la atracción interiónica puede llegar a ser tan grande que la formación de pares iónicos discretos puede ser considerable. Las condiciones más favorables para tal comportamiento son las altas concentraciones de los electrolitos y la alta valencia de sus iones. Por consiguiente, es importante distinguir entre una ionización completa y una disociación completa. Algunos pares iónicos consisten en iones asociados, la formación de los cuales debe ser considerado como un tiempo promedio entre dichos pares. Es decir, aunque es una entidad inestable y transitoria, sin embargo, tiene una vida de gran duración de tal forma que puede experimentar un número de colisiones cinéticas antes de intercambiar una pareja de iones.

3.2 El potencial eléctrico en la vecindad de un ion

Por definición, el potencial eléctrico ψ , de un punto determinado, es el trabajo realizado para llevar una unidad de carga positiva desde el infinito (donde $\psi=0$) hasta este punto, Fig. 3.3.



Punto en la vecindad del catión, donde el potencial = ψ

Figura 3.3. El trabajo realizado por las cargas desde el infinito ($\psi^\infty=0$) hasta un punto cercano del ion, donde el potencial = ψ . (Crow, 1988)

La concentración de iones positivos y negativos (N_+, N_-) en el punto donde se puede encontrar el potencial ψ a través de la ley de distribución de Boltzmann.

$$N_+ = N_+^0 e^{-\left(\frac{z_+ \epsilon \psi}{kT}\right)} \quad (3.1.a)$$

$$N_- = N_-^0 e^{+\left(\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}\right)} \quad (3.1.b)$$

Donde ϵ es la unidad de carga de un electrón, k es la constante de Boltzmann, z_-, z_+ el número de cargas transportadas por iones positivos y negativos, respectivamente, y N_-^0, N_+^0 es el número de iones de cada tipo por unidad de volumen en la masa.

Se aprecia en estas ecuaciones la consistencia con el hecho esperado, de que hay en promedio, más iones negativos que positivos en las proximidades de un ion positivo dado y viceversa.

La densidad eléctrica (ρ) en el punto donde el potencial es ψ , el cual es el exceso de electricidad positiva o negativa por unidad de volumen en este punto. Para el presente caso esto debe ser:

$$\rho = N_+ z_+ \epsilon - N_- z_- \epsilon \quad (3.2.a)$$

$$N_+^0 z_+ \epsilon e^{-\left(\frac{z_+ \epsilon \psi}{kT}\right)} - N_-^0 z_- \epsilon e^{+\left(\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}\right)} \quad (3.2.b)$$

Para el caso más simple de un electrolito 1:1

$$z_+ = z_- = 1$$

$$N_+^0 = N_-^0 = N_i$$

por lo tanto

$$\rho = N_i \epsilon \left[e^{-\left(\frac{\epsilon \psi}{kT}\right)} - e^{\left(\frac{\epsilon \psi}{kT}\right)} \right] \quad (3.3)$$

Si se supone que $\epsilon \psi / kT \ll 1$, los dos términos exponenciales pueden expandirse y se pueden despreciar todos los términos, excepto los primeros, de modo que la ecuación (3.3) se convierte en:

$$\rho \sim -2N_i \left[\frac{\epsilon^2 \psi}{kT} \right] \quad (3.4)$$

Para el caso más general en $z_+ = z_- \neq 1$, la ecuación 3.4 al modificarla, se convierte en:

$$\rho \sim - \sum N_i z_i^2 \left[\frac{\epsilon^2 \psi}{kT} \right] \quad (3.5)$$

El potencial electrostático y la densidad de carga también se relacionan en la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.6)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$) y ϵ es la permitividad relativa, o la constante dieléctrica del disolvente, x, y, z son las coordenadas rectangulares del punto en el cual el potencial es ψ . En términos de la ecuación (3.6) en coordenadas polares se convierte en

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.7)$$

Sustituyendo ρ en la ecuación (3.5) se obtiene:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta \psi}{\delta r} \right) = \frac{\epsilon^2 \psi}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum N_i z_i^2 \quad (3.8)$$

Donde se expresara como $\kappa^2 \psi$ y donde

$$\kappa = \left[\frac{\epsilon^2 \sum N_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Para lo cual $N_i = N C_i$, donde N es el número de Avogadro y C_i es la concentración del ion en mol m^{-3} .

Por consiguiente

$$\kappa = \left[\frac{\epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum C_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\kappa = \left[\frac{2\epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

Como se puede observar la ecuación anterior contiene el término $1/2 \sum C_i z_i^2$, que no es otra cosa que la expresión de la fuerza iónica (I)

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (3.12)$$

Donde m_i representa la concentración en molalidad (mol/kg)

Ahora bien, si C_i está en mol m^{-3} es necesario remplazar por c_i que está en mol L^{-1} , entonces

$$N_i = 10^3 N c_i \quad (3.13)$$

Si la disolución, posee tal dilución que permite que 1L de disolvente puro sea igual a 1kg, como es el caso del agua, se puede escribir

$$N_i = 10^3 N m_i \quad (3.14)$$

La ecuación 3.11 resulta

$$\kappa = \left[\frac{2 \times 10^3 \epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

ó

$$\kappa = \left[\frac{2 \times 10^3 \epsilon^2 N}{\epsilon_0 \epsilon k T} \frac{1}{2} \right]^{1/2} \sqrt{I} \quad (3.16)$$

Regresando a la ecuación (3.8) su solución toma la forma

$$\psi = \frac{A e^{-\kappa r}}{r} + \frac{A' e^{\kappa r}}{r} \quad (3.17)$$

en la que A, A' son constantes de integración. El segundo término puede ser despreciado, ya que cuando $r \rightarrow \infty$ entonces $\psi = 0$, por consiguiente A' debe de ser cero, resultando:

$$\psi = \frac{A e^{-\kappa r}}{r} \quad (3.18)$$

Y desde

$$\kappa^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.19)$$

Sustituyendo ψ para la ecuación (3.18) en la expresión

$$\rho = -\kappa^2 \psi \epsilon_0 \epsilon \quad (3.20)$$

Se obtiene

$$\rho = -A \frac{\kappa^2 \epsilon_0 \epsilon}{r} e^{-\kappa r} \quad (3.21)$$

Por electroneutralidad, la carga negativa total de la atmósfera es $-z_i \epsilon$. La carga total de la atmósfera se determina considerando la carga que lleva la capa esférica de espesor dr y la distancia r . De esta manera, integrando desde la distancia más cercana a los iones de la atmósfera y el ion central hasta el infinito, Fig. 3.4.

De esta forma

$$\int_a^\infty 4\pi r^2 \rho dr = -z_i \epsilon \quad (3.22)$$

Por lo tanto,

$$Ak^2 \epsilon_0 \epsilon \int_a^\infty 4\pi e^{-\kappa r} dr = z_i \epsilon \quad (3.23)$$

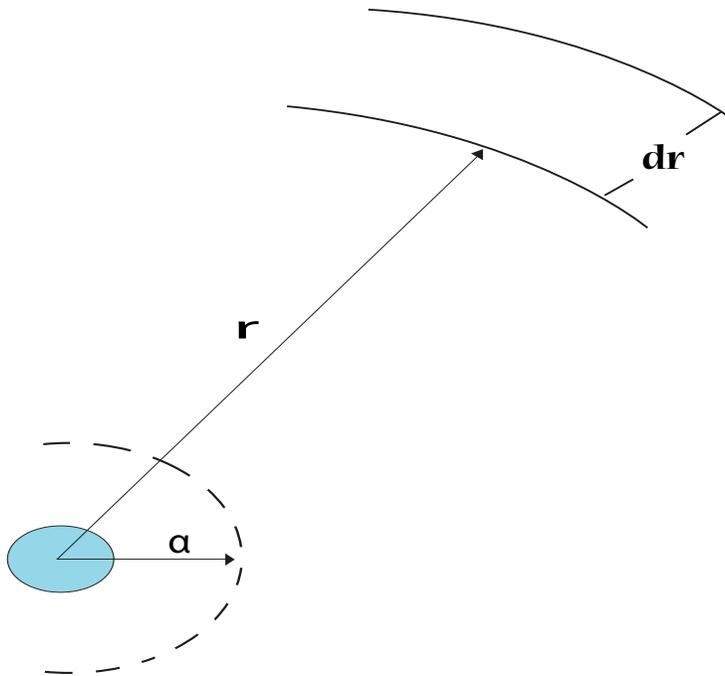


Figura 3.4. Modelo del cálculo de carga de un ión de la atmósfera con respecto al ión central.

Integrando por partes, resulta que A es

$$A = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.24)$$

De modo que el potencial puede ser expresado por:

$$\psi = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right) \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \quad (3.25)$$

Cuando r se aproxima a a, la distancia de la ecuación de máxima aproximación, se convierte en:

$$\psi = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \right) \left(\frac{1}{1 + \kappa a} \right) = \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \right) - \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.26)$$

o en condiciones más generales

$$\psi = \pm \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \right) \mp \left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.27)$$

Ahora es claro que ψ se compone de dos contribuciones, una que es debida al propio ion

$$\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a} \quad (3.28)$$

Y otro dado por

$$\left(\frac{z_i \epsilon}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.29)$$

Este último término representa el potencial del ion debido a su atmósfera. Con esto se tiene una imagen física del significado de κ . La expresión

$$\left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (3.30)$$

El término final del lado derecho de la ecuación (3.27) corresponde a $1/a$, es decir

$$\left(\frac{1 + \kappa a}{\kappa} \right) \quad (3.31)$$

es el radio efectivo de la atmósfera iónica (a).

Así, el efecto de la atmósfera sobre el potencial del ion central es equivalente al efecto de la misma carga distribuida sobre una esfera de radio $(1/(\kappa+a))$ alrededor del ion central. El hecho, es que el término $1/\kappa$ es la cantidad que se define generalmente como el espesor de la atmósfera de Debye, esto es razonable en soluciones diluidas donde $1/\kappa \gg a$, pero se vuelve no real en disoluciones más concentradas en la medida en que un valor calculado de $1/\kappa$ puede ser menor de a , lo que implica que la atmósfera reside en una distancia menor que la distancia de máxima aproximación, también se denota que κa es la relación entre el diámetro del ion y el radio de la atmósfera, (Crow, 1988).

3.3 Fuerza de electrolitos completamente disociados.

Lars Onsager estableció la formulación y evaluación cuantitativa de los efectos de relajación y electroforéticos (Sección 3.1). Dado que estas son funciones de la naturaleza de las atmósferas iónicas, es de esperar que las expresiones resultantes de la teoría de Debye-Hückel tengan alguna importancia en tal formulación. Se ha desarrollado alguna variación en la expresión original derivada por Onsager: en parte esto ha surgido debido a los cambios y la racionalización de las unidades. La conductividad iónica de una especie catiónica en una solución muy diluida de un electrolito fuerte puede expresarse como:

$$\lambda_+ = \lambda_+^0 - \left[|z_+ z_-| \left(\frac{\epsilon^2 N}{12\pi\epsilon\epsilon_0 R T} \right) \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \lambda_+^0 + \left(\frac{F^2 z_+}{6\pi \eta N} \right) \right] \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (3.32)$$

Donde:

$$q = \frac{|z_+ z_-| (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{(|z_+| + |z_-|)(|z_+| \lambda_-^0 + |z_-| \lambda_+^0)} \quad (3.33)$$

De modo que, si $\kappa a < 1$ y κ se sustituye por su expresión en la ecuación (3.16)

$$\lambda_+ = \lambda_+^0 - \left(\frac{2 * 10^3 N^2 \epsilon^2}{\epsilon\epsilon_0 R T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[|z_+ z_-| \left(\frac{\epsilon^2 N}{12\pi\epsilon\epsilon_0 R T} \right) \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \lambda_+^0 + \left(\frac{F^2 z_+}{6\pi \eta N} \right) \right] \sqrt{I} \quad (3.34)$$

Dado que es expresión complementaria a la ecuación (3.34) puede escribirse en términos de λ^0 y z_{\pm} , y la adición de λ_+ y λ_- dan la conductividad molar de acuerdo con el principio de Kohlrausch, es decir:

$$\Lambda = \Lambda_0 - B \left[|z_+ z_-| \left(\frac{\epsilon^2 N}{12\pi\epsilon\epsilon_0 RT} \right) \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \Lambda_0 + \frac{F^2 ([z_+] + [z_-])}{6\pi \eta N} \right] \sqrt{I} \quad (3.35)$$

Donde B es el factor de la ecuación de Debye- Huckel.

Para un electrolito 1:1 $q=0.5$ y $[z_+]=[z_-]=1$, de manera que para el agua como disolvente a 298 K, usando $\epsilon=78.5$ y $\eta=8.937 \times 10^{-4} \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ (0.008937 poise) la ecuación (3.35) se puede expresar en términos de los valores para las diversas constantes como:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (3.290 \times 10^9) [2.381 \times 10^{-10} (0.294) \Lambda_0 + 1.842 \times 10^{-12}] C^{1/2}$$

Por lo tanto:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0.23\Lambda_0 + 6.060 * 10^{-3}) C^{1/2} \quad (3.36)$$

Para Λ en unidades $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

O, en general:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda_0 + B_2) C^{1/2} \quad (3.37)$$

Que es la misma forma que la ley empírica de la raíz cuadrada (ecuación (1.7)) encontrada por Kohlrausch.

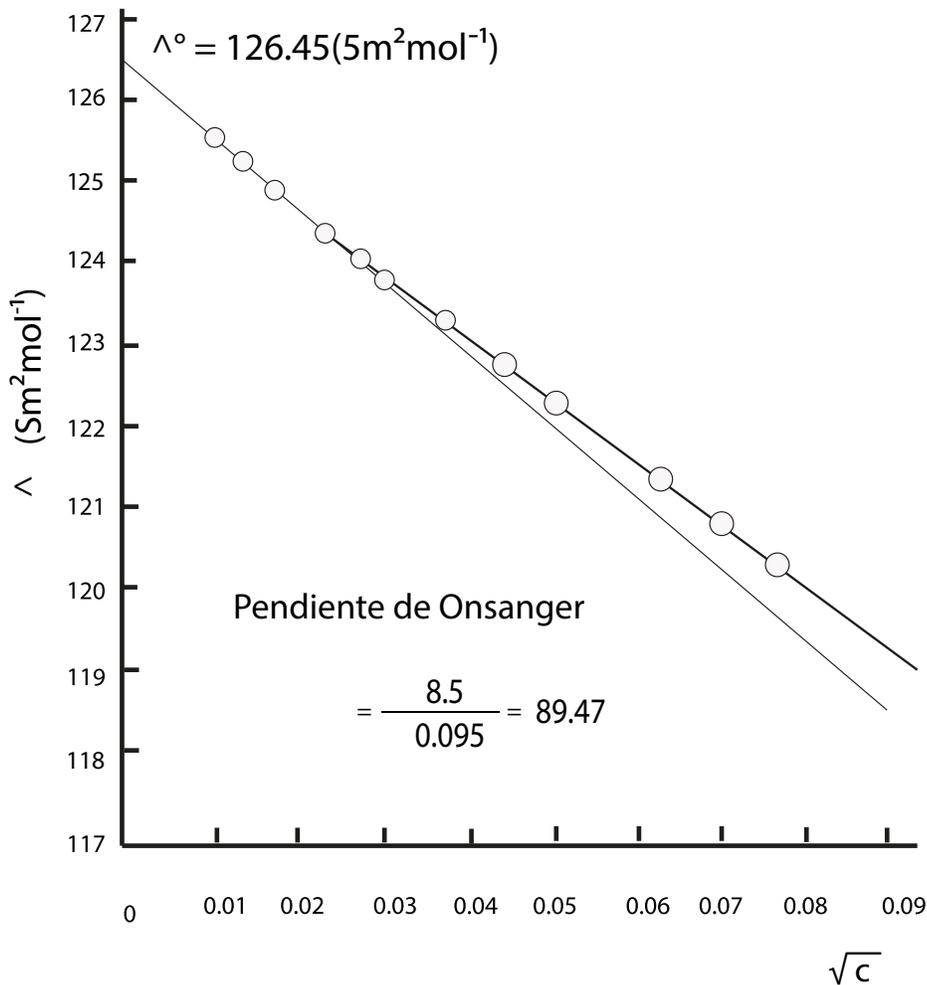


Figura 3.5 Gráfica experimental de conductividad molar vs raíz cuadrada de la concentración para el cloruro de sodio en agua a 298 K, (Crow, 1988).

En la ecuación (3.37) se les han puesto a las constantes los subíndices 1 y 2 unidos para distinguirlos de la constante B de Debye-Huckel, pero para enfatizar su relación con esa constante.

En la Fig. 3.5 se muestra un ejemplo de la variación de los valores Λ_c determinados experimentalmente como una función de $C^{1/2}$ para un electrolito 1:1. La relación de Onsanger es una limitante en el sentido de que sólo es válida para electrolitos 1:1 a concentraciones menores que 0.02M, las desviaciones que se acentúan a concentraciones más altas como se muestran en este gráfico, debido a que las interacciones electrostáticas son más fuertes y este modelo de la ecuación de Onsanger no describe esta propiedad. La pendiente teórica de Onsanger se puede calcular a partir de la ecuación (3.36) como:

$$0.23 \Lambda_0 + 60.60 = 89.68 \left(\frac{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{\text{mol}^{1/2} \text{dm}^{-3/2}} \right)$$

El cual coincide con el valor indicado para la pendiente límite en la figura (3.5). Las desviaciones para electrolitos con valencia más alta se producen a concentraciones aún menores. Los electrolitos con una valencia igual o superior a 4, muestran desviaciones negativas marcadas. Estos se atribuyen a la asociación de iones y se distinguen de las desviaciones positivas asociadas con las deficiencias de la ecuación de Onsager.

El reordenamiento de la ecuación (3.37) da:

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda_c + B_2 C^{1/2}}{1 - B_1 C^{1/2}} \quad (3.38)$$

Shedlovsky 1988 (cit. en Crow 1988 p.62), observó que el valor de Λ_0 calculado a partir de la ecuación anterior no era constante, pero mostró una variación casi lineal con la concentración. La función de extrapolación lineal es:

$$\Lambda_0' = \frac{(\Lambda_c + B_2 \sqrt{C})}{(1 - B_1 \sqrt{C})} \quad (3.39)$$

Cuando grafica la conductividad Vs la concentración, se obtiene otro valor de Λ_0 cuando se extrapola a concentración cero. Este valor puede definirse en términos de una relación empírica:

$$\Lambda_0 = \frac{(\Lambda_c + B_2 \sqrt{C})}{(1 - B_1 \sqrt{C})} - b C \quad (3.40)$$

Donde b es una constante empírica.

El reordenamiento de la ecuación (3.40) produce:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda_0 + B_2) \sqrt{C} + b C (1 - B_1 \sqrt{C}) \quad (3.41)$$

Esta ecuación es válida para una serie de electrolitos hasta una concentración de 0.1 M.

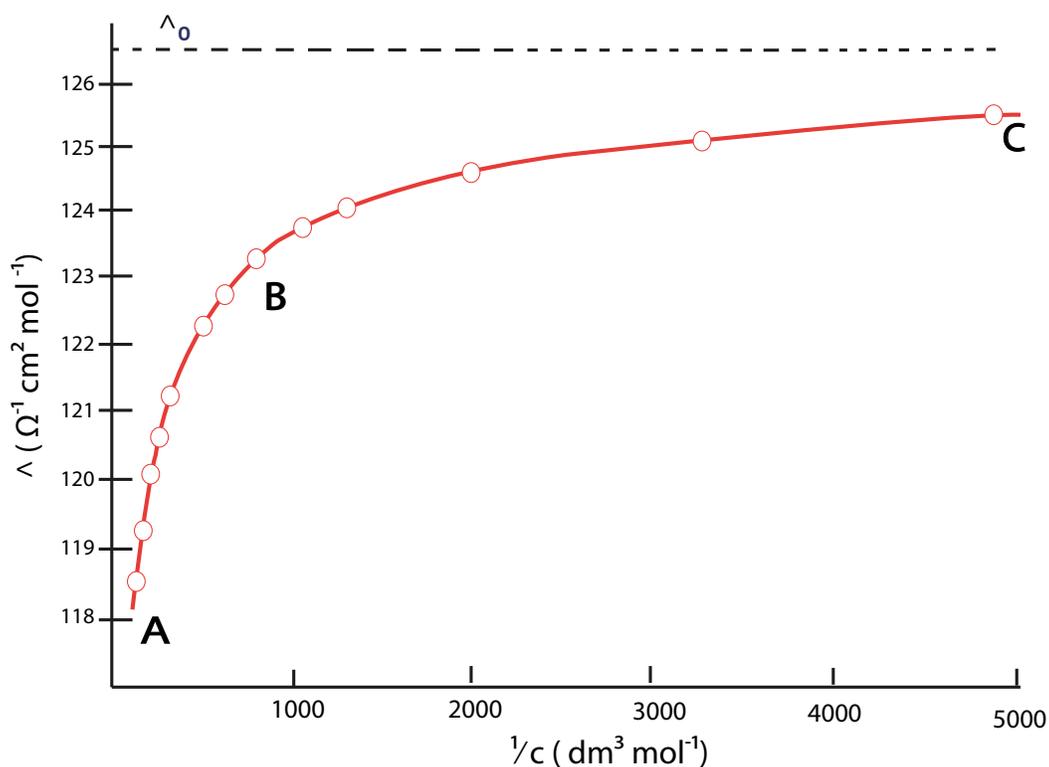


Figura 3.5 Gráfica de la conductividad molar experimental vs dilución para un electrolito fuerte, completamente ionizado (cloruro de sodio) en agua a 298 K (Crow, 1988).

En conclusión, podemos ver que la conductividad molar (Λ) en una solución ideal de un electrolito fuerte es dependiente de la concentración. Un acercamiento a esta condición se hace en una disolución muy diluida como se ve en la porción BC de la gráfica de Λ contra la dilución, de la Figura 3.5 para las soluciones de cloruro de sodio en agua a 298 K. Sobre la región AB se producen extremas desviaciones de la idealidad y, con el aumento de la concentración, las interacciones ion-ion y ion-disolvente se vuelven más y más significativas. Sobre esta región podemos definir un coeficiente g_Λ de conductividad por:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = g_\Lambda \quad (3.42)$$

Referencias bibliográficas

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

4

APLICACIONES DE LAS MEDICIONES CONDUCTIMÉTRICAS

- 4.1 Determinación experimental de la conductividad molar límite de dos electrolitos KCl(fuerte) y CH_3COOH (débil)
- 4.2 Valoración ácido base por conductimetría
- 4.3 Determinación de solubilidad y del producto de solubilidad de sulfato de bario y cloruro de plata

Aplicaciones de las mediciones conductimétricas.

4.1 Determinación experimental de la conductividad molar límite de dos electrolitos KCl (fuerte) y CH₃COOH (débil).

Objetivo

Determinar la conductividad molar límite de dos electrolitos KCl y CH₃COOH (fuerte y débil) conductimétricamente

Introducción

La conductividad molar tiene dependencia con la concentración del electrolito, al aumentar la concentración ésta disminuye. Para electrolitos fuertes, la conductividad molar límite (Λ^0) puede ser determinada con la obtención de la conductividad molar en un intervalo de concentraciones. Estos valores son graficados vs la raíz de la concentración, siguiendo la ecuación de Kohlrausch.

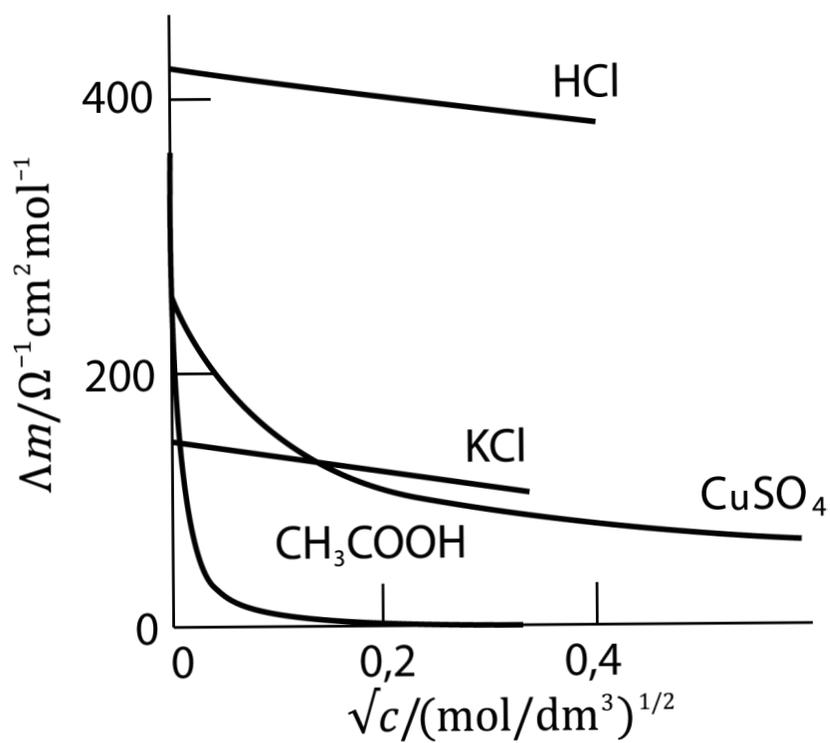
$$\Lambda = \Lambda^0 - k \sqrt{c}$$

Realizando una regresión lineal y extrapolando a una concentración igual a cero, se obtiene la ordenada al origen que es la conductividad molar límite. Se debe tener cuidado en trabajar en el intervalo de concentraciones donde la conductividad obedece esta ecuación.

Para la determinación de la conductividad molar límite en electrolitos débiles, los cuáles se disocian parcialmente, se aplica la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda C}{K \Lambda^2}$$

La ordenada al origen sería el inverso de la conductividad molar límite del electrolito débil.



Gráfica 4.1.1. Diagrama del comportamiento conductimétrico de las especies que participan en la reacción (Brunati-DeNapoli)

Método

Materiales	Equipo
<p>2 Matracas volumétricos de 100 mL 4 Matracas volumétricos de 50 mL 6 Vasos de precipitado de 50 mL 2 Pipetas volumétricas de 5 mL 2 Propipetas 1 Microespatula 1 Parrilla de agitación 1 Barra magnética 1 Piseta con agua desionizada.</p>	<ul style="list-style-type: none">• Conductímetro Oakton Eutech Instruments Bench 2700 Series• Balanza analítica (± 0.0001 g)

Reactivos
<ul style="list-style-type: none">• Cloruro de potasio KCl (RA). E= 99.5% m/m• Ácido acético (RA). CH₃COOH. E= 99.95% m/m; D= 1.05• Agua desionizada

Disoluciones
<ul style="list-style-type: none">• 50 mL de cada una de las siguientes disoluciones de KCl 0.20, 0.15, 0.10 y 0.05 M (a partir del reactivo analítico)• 50 mL de disolución de KCl 0.01 M (a partir de la disolución 0.1M)• 100 mL de cada una de las siguientes disoluciones de CH₃COOH 0.05 y 0.01 M (a partir del reactivo analítico)• 50 mL de disolución de CH₃COOH 0.005 M (a partir de la disolución 0.05 M)• 50 mL de disolución de CH₃COOH 0.0005M (a partir de la disolución 0.005M)• 50 mL de disolución 0.001 M (a partir de la disolución 0.01 M)• 50 mL de disolución 0.0001 M (a partir de la disolución 0.001 M)

Procedimiento

Preparación de disoluciones

Disoluciones de KCl

Realizar los cálculos químicos para preparar 50 mL de disoluciones 0.20, 0.15, 0.10, 0.05 M (Tabla 4.1.2)

Pesar la masa necesaria de reactivo analítico, disolver y llevar la disolución al volumen requerido en el matraz volumétrico

Diluciones de KCl

Medir una alícuota de 5.0 mL de disolución de KCl 0.1 M y llevarlo a 50 mL (para obtener la disolución 0.01 M)

Disoluciones de (CH₃COOH)

Realizar cálculos químicos para preparar 100 mL de disoluciones 0.05 y 0.01 M (Tabla 4.1.2).

Medir el volumen de reactivo analítico, trasvasarlo al matraz volumétrico y llevarlo al volumen requerido, en el matraz volumétrico

Diluciones de ácido acético (CH₃COOH)

Medir una alícuota de:

5.0 mL de disolución 0,05 M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.005 M)

5.0 mL de disolución 0.005M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.0005M)

5.0 mL de disolución 0.01 M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.001 M)

5.0 mL de disolución 0.001 M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.0001 M)

Nota: Las disoluciones se preparan con agua desionizada. Se realizan cinco réplicas de la medición de la conductividad de las disoluciones para ambos electrolitos.

Medir la conductividad de las disoluciones

Para las disoluciones de KCl

Colocar cada una de las disoluciones en un vaso de precipitado de 50 mL y etiquetar

Medir la conductividad de las cinco disoluciones, con base en el montaje experimental (Figura. 4.1.2.). El electrodo debe quedar sumergido en la disolución (No agitar)

La medición debe realizarse de menor a mayor concentración (evitar variación en cada una de las concentraciones)

Registrar los valores correspondientes

Para las disoluciones de ácido acético CH_3COOH

Desarrollar el mismo procedimiento anterior.

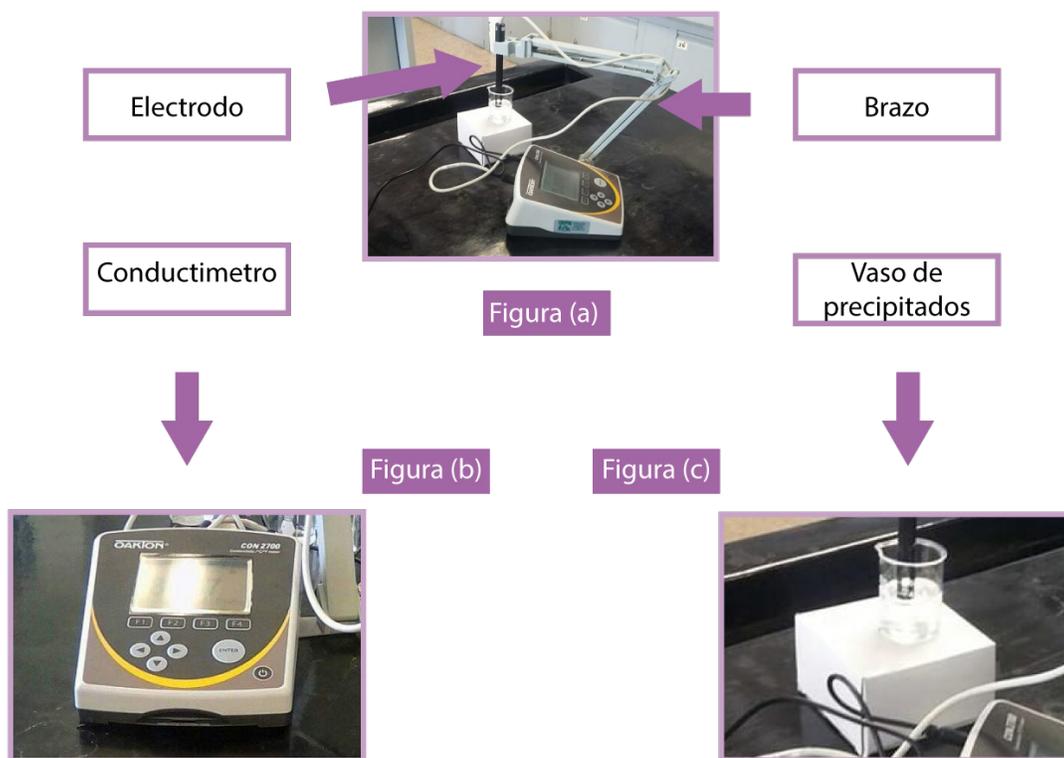


Figura 4.1.2. a) Montaje el equipo para la medición de la conductividad de las disoluciones.

b) Conductímetro Oakton.

c) Electrodo sumergido en la disolución para medir su conductividad.

Tabla 4.1.1 . Concentraciones de KCl y CH ₃ COOH para determinar su conductividad		
Sistema	Cloruro de Potasio KCl	Ácido acético CH ₃ COOH
	(M)	(M)
1	0.2	0.05
2	0.15	0.01
3	0.1	0.005
4	0.05	0.001
5	0.01	0.0005
6	-----	0.0001

Resultados

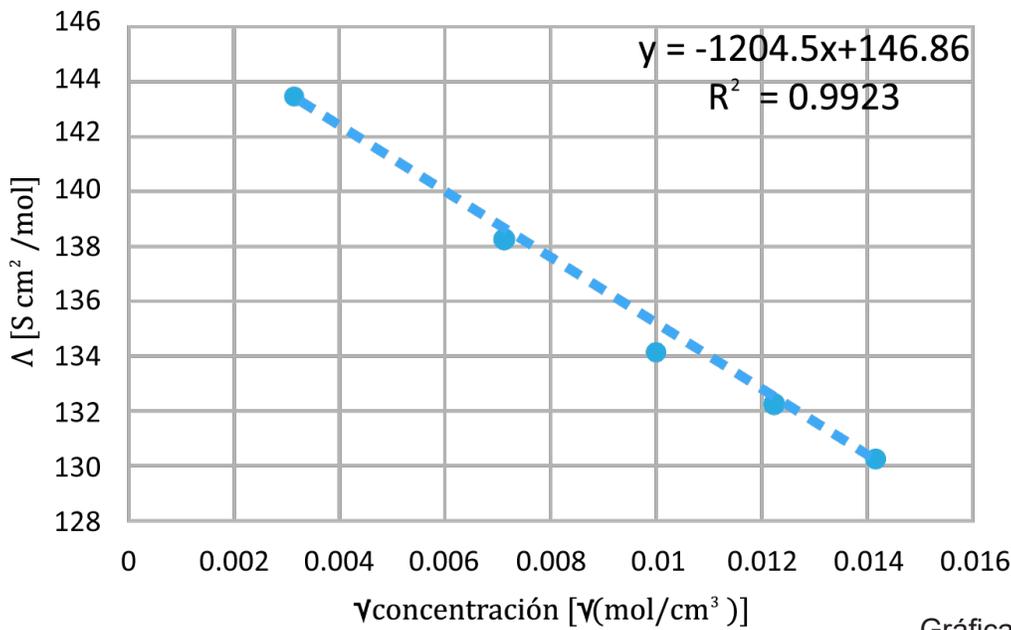
CLORURO DE POTASIO

La tabla 4.1.2 se presenta los datos experimentales de conductividad específica para KCl.

Tabla 4.1.2 Datos experimentales de concentración y conductividad específica (KCl)	
CONC	CONDUCTIVIDAD
(M)	$\kappa (mS\ cm^{-1})$
0.20	26.050
0.15	19.830
0.10	13.410
0.05	6.910
0.01	1.434

La estimación de la conductividad molar se realiza con la ecuación $\Lambda = 1000\kappa/C$ (Tabla 4.1.3)

Tabla 4.1.3 Conductividad molar en función de la concentración para KCl					
Dato	Conc	Conductividad		$\sqrt{\text{Concentración}}$	Conductividad Molar
	$[M]$	$c / \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$	$\kappa / \left[\frac{S}{cm} \right]$	\sqrt{M}	$\Lambda \left[\frac{S\ cm^2}{mol} \right]$
1	0.20	0.00020	0.026050	0.014142136	130.25
2	0.15	0.00015	0.019830	0.012247449	132.20
3	0.10	0.00010	0.013410	0.010000000	134.10
4	0.05	0.00005	0.006910	0.007071068	138.20
5	0.01	0.00001	0.001434	0.003162278	143.40



Gráfica 4.1.2 Conductividad molar en función de la raíz de la concentración para el KCl

Estimación de la conductividad molar límite del KCl:

Dado que es un electrolito fuerte, se emplea la ecuación de Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - k\sqrt{c}$$

$$y = b + m x$$

$$y = 146.86 - 1204.5x$$

$$\Lambda^\circ = b$$

$$\Lambda = 146.86 \frac{S \text{ cm}^2}{\text{mol}}$$

Tabla 4.1.4 Estimación de la conductividad molar límite para el KCl	
Ecuación	Conductividad molar límite
	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol} \right)$
$y = -1204.5x + 146.86$	$\Lambda_0 = 146.86$

ÁCIDO ACÉTICO

Datos experimentales para el ácido acético

Tabla 4.1.5. Datos de conductividad específica en función de la concentración para CH ₃ COOH	
Concentración	Conductividad
[M]	$\kappa (\mu\ S\ cm^{-1})$
0.0500	326.00
0.0100	148.70
0.0050	98.07
0.0010	43.97
0.0005	29.24
0.0001	11.43

La estimación de la conductividad molar se realiza con la ecuación $\Lambda = 1000\kappa/C$ (Tabla 4.1.6)

Tabla 4.1.6 Datos de conductividad molar en función de la concentración para el CH ₃ COOH					
Concentración		Conductividad	Conductividad molar		
[M]	$\frac{C}{\frac{mol}{cm^3}}$	$\frac{\kappa}{\frac{S}{cm}}$	$\Lambda / \left[\frac{S \cdot cm^2}{mol} \right]$	Y	X
0.050	0.000050	0.0003260	6.520	0.1533742	0.0003260
0.010	0.000010	0.0001487	14.870	0.0672495	0.0001487
0.005	0.000005	0.0000981	19.614	0.050984	0.0000981
0.001	0.000001	0.0000440	43.970	0.0227428	0.0000440
0.001	0.000001	0.0000292	58.480	0.0170999	0.0000292
0.000	0.000000	0.0000114	114.300	0.0087489	0.0000114

Estimación de la conductividad molar límite del CH₃COOH:

Dado que se trata de un electrolito débil, se parte de la siguiente ecuación:

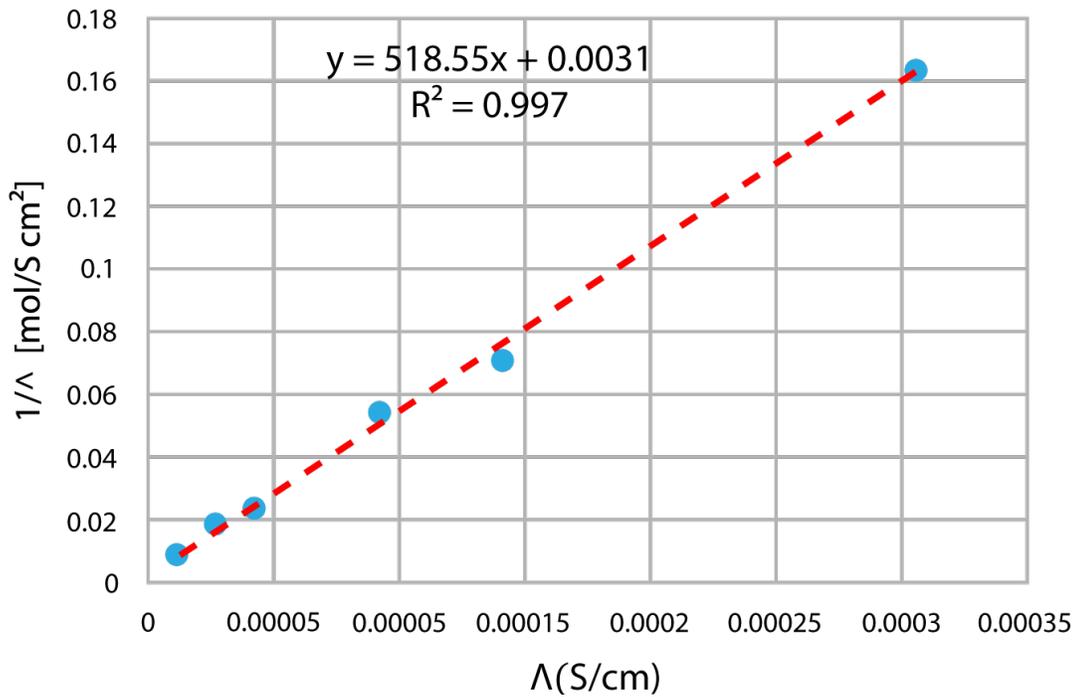
$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda * c}{K * \Lambda^0^2}$$

Reestructurándola de la siguiente forma

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{1}{K * \Lambda^0^2} * \Lambda c$$

$$y = b + m x$$

Se obtiene la ecuación de una recta, donde el parámetro “y” es el inverso de la conductividad molar y la ordenada al origen el inverso de la conductividad molar límite, por esta analogía se debe graficar $1/\Lambda$ vs ΛC (Gráfica 4.1.2).



Gráfica 4.1.3 Inverso de la conductividad molar en función de la conductividad molar por la concentración

Estimación de la conductividad molar límite para el CH₃COOH

Con base en la ecuación del gráfico:

$$y = 518.55x + 0.0031$$

$$\frac{1}{\Lambda^0} = 0.0031$$

$$\Lambda^0 = 322.58 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

Tabla 4.1.9. Conductividad molar límite (CH₃COOH)

Ecuación	Conductividad Molar Límite
	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol}\right)$
$y = 518.55x + 0.0031$	$\Lambda_0 = 322.58$

Tabla 4.1.8. Datos comparativos de conductividad molar límite experimental contra datos reportados para KCl y CH₃COOH

Electrolito	Conductividad Molar Límite Teórica	Conductividad Molar Límite Experimental Promedio	% Error
	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol}\right)$	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol}\right)$	
KCl	$\Lambda_0 = 149.82$	$\Lambda_0 = 145.984$	2.56
CH ₃ COOH	$\Lambda_0 = 390.71$	$\Lambda_0 = 373.600$	4.38

Análisis y Discusión

Para determinar experimentalmente la conductividad molar límite se parte de un cuerpo de conocimientos específico que integra conceptos y ecuaciones empíricas para explicar el fenómeno.

Para este estudio se requiere la preparación de disoluciones con precisión. Algunas disoluciones se preparan tomando en cuenta sus propiedades físico-químicas (ensayo y/o densidad); las de menor concentración, a partir de

las de mayor concentración por el método de dilución con el propósito de evitar errores en la medición de masa y/o volumen de los reactivos analíticos.

Las disoluciones se preparan con agua desionizada para minimizar la influencia de la conductividad que aportan los electrolitos presentes en el agua destilada.

Se evita a agitación de las disoluciones durante la medición de la conductividad para evitar el aumento del movimiento de iones y la migración para evitar la perturbación de esta propiedad.

La tendencia del comportamiento de la conductividad de los electrolitos se considera adecuada (Graficas 4.1.2, 4.1.3). En ambos casos disminuye en función de la concentración.

Con el cloruro de potasio, se observan datos experimentales de conductividad molar límite cercanos al valor teórico. Esto indica que el método de trabajo es reproducible (R), además de presentar un error 2.56 %, que se considera adecuado comparado con el valor teórico reportado.

En el ácido acético la variación de los resultados experimentales indican buena reproducibilidad experimental (R) y un error del 4.38 %, con respecto al valor teórico reportado. Aunque el porcentaje de error para el ácido acético numéricamente es mayor que en el cloruro de potasio, se considera adecuado.

Las variaciones pueden deberse al preparar soluciones muy diluidas, pues unos ensayos dieron una conductividad molar límite muy cercana a la teórica ($390.71 \text{ (S cm}^2\text{mol}^{-1}\text{)}$), por lo que se recomienda tener cuidado en la preparación de las disoluciones.

Conclusiones

La preparación de las disoluciones es importante en el proceso de medición de conductividad.

Los resultados indican que el método de trabajo es reproducible y adecuado para la determinación de la conductividad molar límite. La ecuación de Kohlrausch se reproduce adecuadamente para electrolitos fuertes (KCl), y también la ecuación de electrolitos débiles (CH_3COOH).

Se cumplió el objetivo de la determinación de la conductividad molar límite y se recomienda como actividad experimental didáctica para promover las potencialidades de razonamiento e integración de conocimientos para un área específica como la conductimetría.

Referencias bibliográficas

1. Crow, D.R. (1988) **Principles and Applications of Electrochemistry**. 3a Ed. Chapman & Hall. Great Britain.
2. Martínez C., Cabrera, H.j. y colaboradores. (2018). **Manual de Actividades Experimentales de Electroquímica y Corrosión**.
3. Laboratorio de Química Física. **Conductividad en disoluciones electrolíticas**. [En línea]. (2017).
4. https://www.uv.es/qflab/2017_18/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Conductividad-F.pdf. [21 de mayo, 2018].

4.2 Valoración ácido base por conductimetría

Objetivo

Determinar experimentalmente la concentración de una disolución problema de ácido clorhídrico (ácido fuerte) con una disolución reactivo titulante de hidróxido de sodio (base fuerte) por medio de una valoración (ácido base), conductimétricamente.

Introducción

La valoración conductimétrica fue desarrollada por Küsser y Grüter con propósitos analíticos. El principio básico es registrar el seguimiento de valores de conductividad de los iones presentes en una reacción con base en su movilidad electroquímica y la estequiometría de la reacción. Este método es adecuado en valoraciones ácido base de electrolitos fuertes, como el ejercicio desarrollado en este experimento (Ec. 4.1.1). El método también permite la cuantificación de concentraciones de ácidos o bases débiles con buena precisión.



Entre otras aplicaciones de estas técnicas están las reacciones de precipitación, donde se sugiere mucho cuidado en el manejo de los electrodos debido a la posible contaminación de éstos por los precipitados que se producen en el curso de la reacción.

Cuando se realiza la valoración se establece una mezcla de reacción en donde cada una de las especies electroquímicas contribuye a la conductividad. Siguiendo el principio de equivalencia, una cantidad equivalente de hidróxido de sodio (reactivo valorante) neutraliza una cantidad equivalente de

ácido clorhídrico (analito). Inicialmente el ion predominante es el hidronio, el cual contribuye con una conductividad mayor debido a su movilidad y tamaño relativo. En el curso de la valoración el ion hidronio va disminuyendo en cantidad y se va incrementando la cantidad de iones sodio, de mayor tamaño y menor movilidad. Esto ocurre hasta que se llega al punto de equivalencia, en donde se observarán valores mínimos de conductividad. Posteriormente, con la adición de un exceso de reactivo valorante comienza el predominio del ion hidróxido. La conductividad volverá a incrementarse debido a la presencia de los iones hidróxido

Las valoraciones de neutralización se adaptan particularmente bien al punto final conductimétrico, debido a la conductividad alta de los iones hidronio e hidróxido comparada con la conductividad de los productos de reacción (Fig. 4.2.1).

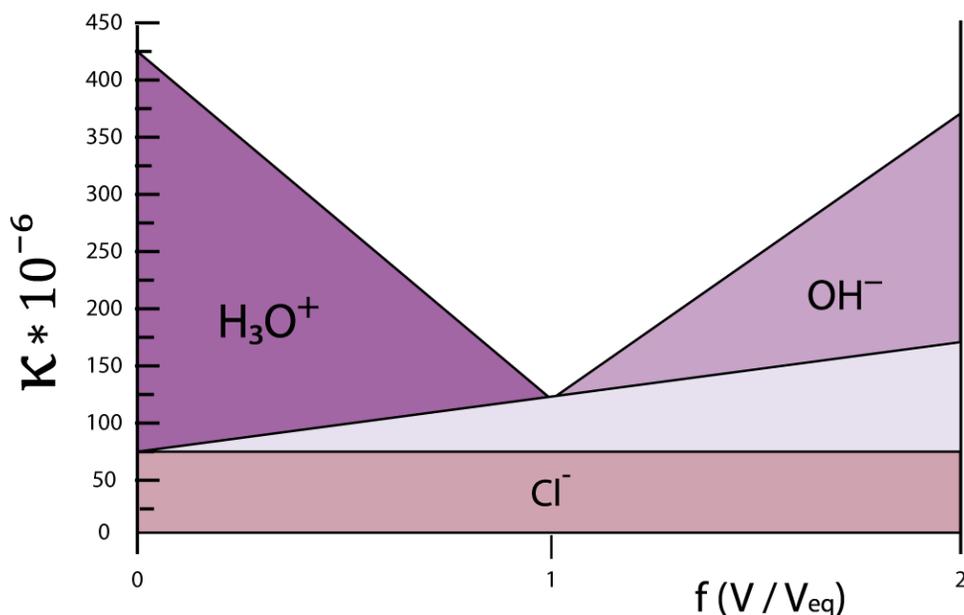


Figura 4.2.1. Diagrama del comportamiento conductimétrico de las especies que participan en la reacción (Brunati-DeNapoli)

Materiales	Reactivos
1 Matraz volumétrico de 100 mL 1 matraz volumétrico de 250 mL 1 matraz volumétrico de 10.0 mL 4 Vasos de precipitados de 50 mL 2 Pipetas volumétricas de 20 mL 2 Propipetas. 1 Micro espátula 1 Parrilla de agitación 1 Barra magnética 1 Piseta con agua desionizada 1 Bureta 25 mL	<ul style="list-style-type: none"> • Hidróxido de sodio NaOH (RA): E= 98% m/m • Ácido clorhídrico HCl (RA): E=36.45% m/m; D= 1.118 g/mL • Disolución de fenolftaleína • Agua desionizada

Equipo
<ul style="list-style-type: none"> • Conductímetro Oakton Eutech Instruments Bench 2700 Series. • Balanza analítica (± 0.0001 g)

Preparación de disoluciones

- a) Disolución valorante de hidróxido de sodio
 - 100 mL de NaOH 0.2012 M
- b) Disolución problema de ácido clorhídrico
 - Medir 1.0 mL de ácido clorhídrico RA y llevarlo a 250 mL en un matraz volumétrico con agua destilada (ca 0.05 M)
- c) Fenolftaleína
 - Preparar 10 mL de disolución de fenolftaleína (indicador) al 1.0 % m/v en etanol (Index Merck)

Desarrollo experimental

1. Colocar 40 mL de HCl (disolución problema), en un vaso de precipitados de 100 mL. Introducir la barra magnética. Agregar 2 gotas fenolftaleína.
2. Montar el conductímetro, soporte universal, bureta, parrilla de agitación, y el vaso de precipitados en la placa de la parrilla y mantener la agitación durante el proceso de valoración (Fig. 4.2.1).
3. Adicionar 2.0 mL de disolución valorante de NaOH. Permitir que se homogenice la mezcla y se establezca la pantalla del registro de conductividad. Registrar los datos de volumen de disolución valorante y conductividad.
4. Realizar adiciones sucesivas de NaOH de 2.0 mL para seguir el curso de la valoración. A medida que progresa la valoración, los valores de conductividad disminuyen.
5. Cuando los valores de conductividad tiendan a ser constantes, realizar adiciones del reactivo valorante en fracciones de 0.5 mL.
6. Seguir adicionando fracciones de 0.5 mL de NaOH hasta que los valores de conductividad comiencen a aumentar.
7. Después de dos o tres fracciones de reactivo valorante se pueden realizar adiciones de 2.0 mL. Los valores de conductividad seguirán aumentando.

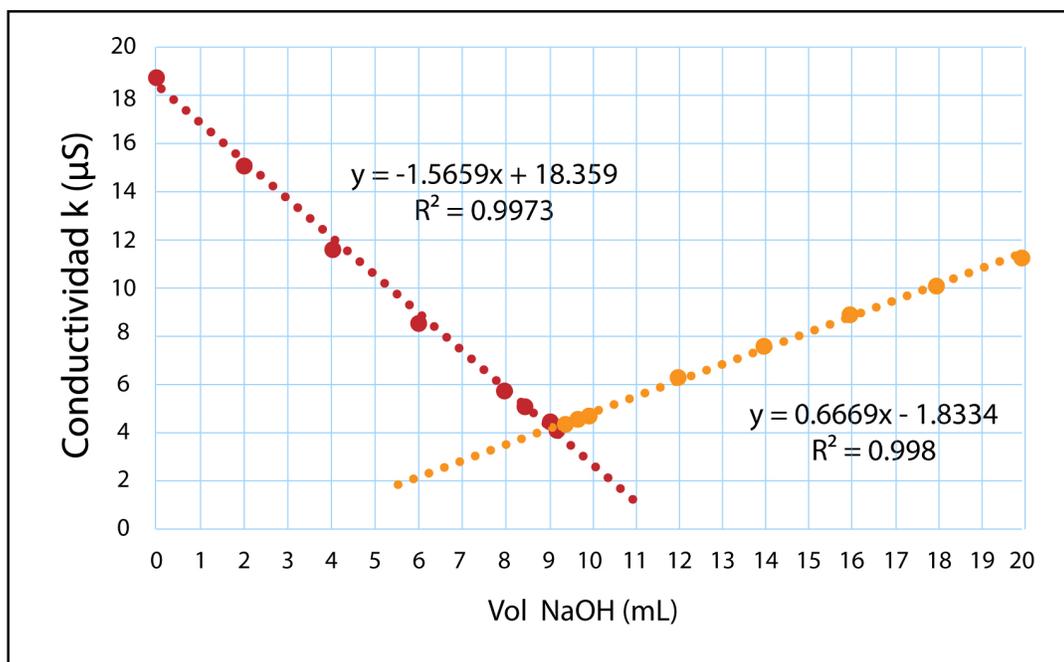


Figura 4.2.2. Montaje experimental para realizar la valoración conductimétrica

A continuación se observa el video del desarrollo experimental
https://youtu.be/PrtSO_fLTwM

Resultados

Tabla 4.2.1 Datos experimentales de volumen de reactivo valorante y conductividad		
DATO	Vol NaOH	Conductividad
	V (mL)	K ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
1	0.0	18.780
2	2.0	15.130
3	4.0	11.690
4	6.0	8.615
5	8.0	5.807
6	8.5	5.122
7	9.0	4.409
8	7.2	4.192
9	9.5	4.456
10	9.7	4.585
11	10.0	4.690
12	12.0	6.314
13	14.0	7.649
14	16.0	8.943
15	18.0	10.170
16	20.0	11.350



Gráfica 4.2.1. Datos de conductividad contra volumen de titulante en el curso de la valoración conductimétrica

Volumen al Punto de Equivalencia (VPE)
9,0551
9,1

Concentración del Analito [HCl]
0.04554 M

Operaciones

Aplicando la siguiente igualdad:

$$CV=C_1 V_1$$

Donde:

C=concentración de ácido clorhídrico (Molaridad;M).

V=volumen de alicuota de ácido clorhídrico (40 mL).

C₁=concentración de hidróxido de sodio (Molaridad;0.2012 M).

V₁=volumen de punto de equivalencia (9.05514 mL).

Despejando la concentración del ácido clorhídrico (C) tenemos:

$$C = \frac{C_1 V_1}{V} = \frac{(0.2012 M) * (9.05514 mL)}{40 mL} = 0.0455 M \text{ de ácido clorhídrico.}$$

Se realiza lo mismo para cada una de las valoraciones y se obtiene que la concentración del ácido clorhídrico para la primera serie de valoraciones realizadas es de 0.04658 M y en la segunda serie es de 0.04889 M, ambas muy cercanas pero si existe diferencia entre ellas debido a que se realizaron con soluciones preparadas en dos momentos distintos.

Cada una de las líneas de tendencia en cada valoración tuvo un coeficiente de correlación alto (cercano a 1), por lo que los datos muestran una buena linealidad.

Análisis y Discusión

Se realizó el montaje experimental para desarrollar una valoración conductimétrica de un ácido fuerte (HCl) de concentración desconocida con una disolución estandarizada de NaOH, conductimétricamente.

Durante el curso de valoración se debe mantener la agitación constante con el propósito de homogenizar la mezcla de reacción.

En la Gráfica 4.2.1., se observan tres momentos característicos de este tipo de valoraciones. El primero que corresponde al curso de la valoración donde predomina el analito y la especie que aporta la conductividad es el ion hidronio, el cual por efecto de reacción va disminuyendo en cantidad. Los valores de conductividad disminuyen generando un gráfico de pendiente negativa. En el segundo momento se observa el punto de equivalencia (fin de la valoración), cuando reaccionan cantidades equivalentes de analito y reactivo valorante (Tabla 4.2.1 datos experimentales 8 y 9). En la gráfica se observa un punto de inflexión (cambio de pendiente) en los cambios de datos de conductividad. A partir de aquí se identifica el tercer momento (después del punto de equivalencia) donde la especie que predomina es el ion hidróxido, responsable principal de la conductividad.

La magnitud de las pendientes es diferente debido a que el ion hidronio tiene mayor movilidad que el ion hidróxido, principalmente por tamaño.

La intersección entre ambas ecuaciones permite obtener gráficamente el volumen de reactivo valorante al punto de equivalencia para evaluar la concentración del analito.

La adición de fenolftaleína sirve de indicador del punto final de valoración (criterio empleado en volumetría) y es un referente experimental en la observación de los cambios de conductividad al punto de equivalencia en el método instrumental conductimétrico.

Tratamiento de residuos

Se neutralizan los residuos generados y se desechan.

Conclusiones

Las técnicas conductimétricas y el montaje experimental requieren de un cuerpo de conocimientos específico para establecer las condiciones de trabajo.

Las valoraciones conductimétricas pueden reproducirse con un buen nivel de precisión para el análisis cuantitativo de especies en cantidades y concentraciones menores en comparación con las técnicas volumétricas.

Didácticamente es un método adecuado que integra conocimientos de electroquímica y estequiometría, además de establecer diferencias de métodos entre el instrumental y volumétrico.

Referencias bibliográficas

1. Atkins, R.W. (1991) **Físico Química**, 3^a. Ed, Addison Wesley, E.U.A.
2. Brunatti, Carlos Y Hernán De Napoli. Titulaciones Conductimétricas en: materias.fi.uba.ar/6305/download/Titulaciones%20Conductimetricas, recuperado el 20 de abril de 2018.
3. Castellan, G.W. (1987) **Físicoquímica**. 2a Ed. Addison Wesley, México
4. Martínez O.G., Cabrera H.J. y colaboradores. (2018). **Manual de Actividades Experimentales de Electroquímica y Corrosión**. FES-Cuautitlán. UNAM.
5. Szabadváry, F, Chalmers, R. (1983). **On Invention of conductimetric titration**. Talanta, Vol. 30, No 12, pp 997-999.

4.3 Determinación de solubilidad y del producto de solubilidad de sulfato de bario y cloruro de plata

Objetivo

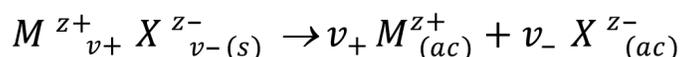
Determinar la solubilidad y la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) de dos electrolitos poco solubles: $AgCl$ y $BaSO_4$, conductimétricamente

Introducción

Las propiedades fisicoquímicas, generalmente se estiman indirectamente a partir de parámetros relacionales, modelos matemáticos empíricos y el fenómeno en particular.

En esta experiencia de aprendizaje se trabaja con electrolitos poco solubles, y se determina la conductividad iónica de sus disoluciones saturadas para posteriormente relacionarlas con sus propiedades de solubilidad y producto de solubilidad, con base en el desarrollo teórico fenomenológico que se esboza brevemente. Debe tenerse en cuenta que la solubilidad de una sustancia se establece como la masa máxima de una sustancia que se disuelve en una cantidad total de disolvente (masa o volumen de disolvente), también puede expresarse en unidades de molaridad, atendiendo al criterio de la constante de equilibrio.

Un electrolito poco soluble puede expresarse con la fórmula general $M^{z_+}_{v_+} X^{z_-}_{v_-}$ (M es el catión, X el anión; z_+ , z_- sus respectivas cargas, v_+ y v_- el número de iones en la molécula). Los electrolitos poco solubles se disuelven parcialmente en agua según el siguiente equilibrio, desplazado hacia la izquierda:



El producto de solubilidad (K_{ps}) de un compuesto iónico, se establece como el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico de acuerdo a la ecuación química del equilibrio de disociación (Garritz) y se representa por medio de la siguiente expresión:

$$K_{ps} = (C_{M^{z+}})^{\nu^+} (C_{X^{z-}})^{\nu^-} \quad (4.3.1)$$

Con base en esta ecuación, para estimar el valor del K_{ps} se requiere conocer la concentración del electrolito poco soluble (c_s), en una disolución saturada de la misma, la cual se puede determinar a partir de medición de la conductividad específica de la disolución (Ec 4.3.2).

$$\kappa = \tilde{c}_{M^{z+}} \lambda_{M^{z+}} + \tilde{c}_{M^{z-}} \lambda_{M^{z-}} + \tilde{c}_{H^+} \lambda_{H^+} + \tilde{c}_{OH^-} \lambda_{OH^-} \quad (4.3.2)$$

Dado que el electrolito es poco soluble, la ionización del agua no se afecta sensiblemente por la presencia de éste. En la ecuación (4.3.2) los dos últimos términos corresponden a la conductividad específica del agua cuyo valor no contribuye significativamente en la conductividad. Esta consideración permite expresar la conductividad específica del electrolito de la siguiente forma:

$$\kappa - \kappa_w = \tilde{c}_{M^{z+}} \lambda_{M^{z+}} + \tilde{c}_{M^{z-}} \lambda_{M^{z-}} \quad (4.3.3)$$

Si se establece que \tilde{s} es la solubilidad, en moles por metro cúbico, entonces la solubilidad corresponde a la concentración de las formas iónicas del electrolito ($\tilde{s} = \tilde{c}_{M^{z+}} = \tilde{c}_{M^{z-}}$). Considerando que la concentración es muy baja, la ecuación (4.3.3) puede expresarse en términos de la conductividad molar a dilución infinita, lo que permite llegar a la expresión (4.3.4):

$$\kappa - \kappa_w = \tilde{s} (\lambda_{M^{z+}}^0 + \lambda_{X^{z-}}^0) \quad (4.3.4)$$

Al despejar \tilde{s} se obtiene la expresión de la solubilidad molar en función de la conductividad

$$\tilde{s} = \frac{\kappa - \kappa_w}{(\lambda_{M^{z+}} + \lambda_{M^{z-}})} = \frac{\kappa - \kappa_w}{\Lambda^0} \quad (4.3.5)$$

Donde Λ^0 es la conductividad molar límite del electrolito, y se calcula mediante la ecuación de Kohlrausch:

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (4.3.6)$$

La solubilidad en mol/L

$$S = \frac{\kappa - \kappa_w}{1000\Lambda^0} \quad (4.3.7)$$

Dependiendo de la estequiometría en el equilibrio de solubilidad de la sal, se relaciona la solubilidad (Ec 4.3.1) con el producto de solubilidad (Castellán, 1987). Para electrolitos 1:1, la relación es

$$K_{ps} = S^2 \quad (4.3.8)$$

Sustituyendo (4.3.5) en (4.3.7), se deriva la ecuación del K_{ps} en función de la conductividad molar límite

$$K_{ps} = \left[\frac{\kappa - \kappa_w}{1000\Lambda^0} \right]^2 \quad (4.3.9)$$

Este desarrollo matemático permite deducir las propiedades que se desean determinar en función de la conductividad.

Método

Materiales	Equipo
2 Matraces volumétricos de 100 mL 2 vasos de precipitados de 30 mL 10 Vasos de precipitado de 100 mL 1 Micro espátula 1 Parrilla de agitación 1 Barra magnética 1 Piseta	<ul style="list-style-type: none">• Conductímetro Oakton Eutech Instruments Bench 2700 Series• Balanza analítica (± 0.0001 g)

Reactivos
<ul style="list-style-type: none">• Sulfato de bario BaSO_4 (RA): E=99.8% (m/v)• Cloruro de plata AgCl (RA): E =99.3 % (m/v)• Agua desionizada

Procedimiento

Pesar en dos vasos de precipitados de 30 mL 0.0050 g de AgCl y 0.0500 g. BaSO_4 (etiquetar)

Colocar los electrolitos pesados, por separado, en vasos de precipitados de 100 mL (etiquetar)

Medir 100 mL de agua desionizada en los matraces volumétricos y adicionarlos en cada uno de los vasos de precipitados que contienen los electrolitos

Agitar la mezcla durante 5 minutos en la parrilla de agitación usando barra magnética

Suspender la agitación y dejar que las mezclas decanten por un tiempo razonable (15 minutos para AgCl y 3 horas para el BaSO_4)

Medir la conductividad eléctrica del agua desionizada y la temperatura de trabajo

Medir la conductividad de las muestras (no agitar las disoluciones)

Medir la conductividad eléctrica de las disoluciones

Realizar la medición de la conductividad de cada una de las disoluciones cinco veces

NOTA: Enjuagar el electrodo con agua desionizada en cada cambio de disolución.

Resultados

Cloruro de plata (AgCl)

Conductividad del agua: $1.289 \cdot 10^{-4}$ S/m

Temperatura de trabajo: 20° C

Tabla 4.3.1. Datos de conductividad de las disoluciones saturadas de AgCl, solubilidad y producto de solubilidad

Disolución	Conductividad específica	Conductividad específica	Solubilidad	Producto de Solubilidad
AgCl	(κ)	(κ): ($\kappa_{AgCl} - \kappa_{H_2O}$)	S	Kps
	10^{-4} (S/m)	10^{-4} (S/m)	10^{-5} (mol/L)	10^{-10} (mol/L)
1	2.8880	1.5990	1.1566	1.3377
2	3.0700	1.7810	1.2882	1.6596
3	3.0660	1.7770	1.2854	1.6521
4	3.0730	1.7840	1.2904	1.6652
5	3.0800	1.7910	1.2955	1.6783
PROMEDIO	3.0354	1.7664	1.2632	1.5985
DesvEst	0.0748	0.0738	0.0534	0.1307

La ecuación de Kohlrausch (4.3.6) permite determinar la conductividad molar límite

$$\Lambda_{AgCl}^0 = 1 * (61.90 * 10^{-4} \frac{Sm^2}{mol}) + 1 * (76.35 * 10^{-4} \frac{Sm^2}{mol})$$

$$\Lambda^0 = 138.25 * 10^{-4} \frac{Sm^2}{mol}$$

La solubilidad del cloruro de plata en función de la conductividad se determina con la ecuación (4.3.5)

$$S = \frac{\kappa - \kappa_w}{1000\Lambda^0}$$

$$S = \frac{1.599 * 10^{-4} \text{ S/m}}{1000 * 138.25 * 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}}$$

$$S = 1.1566 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

El producto de solubilidad (K_{ps}) se obtiene con la ecuación (4.3.7)

$$K_{ps} = S^2$$

$$K_{ps} = (1.1566 * 10^{-5})^2$$

$$K_{ps} = 1.3377 * 10^{-10}$$

Sulfato de bario (BaSO_4)

Conductividad del agua: $1.670 * 10^{-4} \text{ S/m}$

Temperatura de trabajo: $21 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 4.3.2. Datos de conductividad de las disoluciones saturadas para BaSO ₄ , solubilidad y producto de solubilidad				
Disolución	Conductividad	Conductividad	Solubilidad	Producto de Solubilidad
BaSO ₄	(κ)	(κ): (κ _{BaSO₄} - κ _{H₂O})	S	Kps
	10 ⁻⁴ (S/mol)	10 ⁻⁴ (S/mol)	10 ⁻⁵ (mol/L)	10 ⁻¹⁰ (mol/L)
1	7.5730	2.9520	1.0274	1.0555
2	7.6380	2.9840	1.0386	1.0788
3	7.5860	2.9580	1.0296	1.0601
4	7.4950	2.9160	1.0150	1.0301
5	7.6120	2.9710	1.0341	1.0694
Promedio	7.5805	2.9562	1.0289	1.0587
DesvEst	0.0482	0.0229	0.0008	0.0164

La conductividad molar límite del sulfato de bario se estima con la ecuación de Kohlrausch (4.3.6).

$$\Lambda_{\text{BaSO}_4}^0 = 1 * (127.26 * 10^{-4} \frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}) + 1 * (160.04 * 10^{-4} \frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}})$$

$$\Lambda_{\text{BaSO}_4}^0 = 287.3 * 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$$

La solubilidad se determina con la ecuación (4.3.7)

$$S = \frac{5.903 * 10^{-4} \text{ S/m}}{1000 * 287.3 * 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}}$$

$$S = 1.0274 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

El producto de solubilidad se calcula con la ecuación (4.3.8)

$$K_{ps} = (1.0274 * 10^{-5})^2$$

$$K_{ps} = 1.0555 * 10^{-10}$$

Tabla 4.3.3 Datos experimentales, reportados y estimación de error para solubilidad y producto de solubilidad de AgCl y BaSO₄

	S _{exp} a 20 °C	S _{rep} a 25 °C	Error	K _{ps} _{exp} a 20 °C	K _{ps} _{rep} a 25 °C	Error
			%			%
AgCl ^A	1.2632 x 10 ⁻⁵	1.3031 x 10 ⁻⁵	3.06	1.5985 x 10 ⁻¹⁰	1.6980 x 10 ⁻¹⁰	5.86
BaSO ₄ ^B	1.0289 x 10 ⁻⁵	1.0488 x 10 ⁻⁵	1.91	1.0587 x 10 ⁻¹⁰	1.1000 x 10 ⁻¹⁰	3.79

Análisis de Resultados

En esta experiencia se desarrolló una técnica analítica instrumental conductimétrica para determinar la conductividad molar límite, la solubilidad y el K_{ps} de dos electrolitos poco solubles.

El principio fisicoquímico consiste en preparar disoluciones saturadas de los electrolitos, medir sus conductividades respectivas para estimar la concentración y el K_{ps} de los dos electrolitos con base en ciertas consideraciones fenomenológicas y el tratamiento matemático desarrollado.

Se realizaron cinco determinaciones de la conductividad de cada disolución saturada de electrolito, para verificar la reproducibilidad de datos (Tablas 4.3.1, 4.3.2)

Las diferencias entre los valores de solubilidad molar y K_{ps} estimadas y reportadas para ambos electrolitos pueden atribuirse a la diferencia de temperatura entre los parámetros estimados y los de referencia (Tabla 4.3.3).

Conclusiones

Esta experiencia de aprendizaje integra conceptos teórico experimentales para realizar las estimaciones de propiedades no directamente observables a través de tratamientos teórico-matemáticos.

Se cumple el objetivo establecido ya que a partir de mediciones conductimétricas es posible determinar experimentalmente la concentración de disoluciones saturadas, la solubilidad y el producto de solubilidad de electrolitos poco solubles (AgCl y BaSO_4).

Con base en los datos experimentales y estadísticos se considera que el desarrollo de esta técnica analítica conductimétrica es reproducible en laboratorios de docencia y resulta ser una herramienta didáctica adecuada para fortalecer el desarrollo e integración de habilidades cognitvas y motrices que requiere la práctica de laboratorio.

Referencias bibliográficas

1. Castellan, G. W. (1987). **Fisicoquímica**, 2ª Edición, USA, Addison-Wesley Iberoamericana, págs. 820-822. 1987.
2. Dean, John A. (1988). **Manual de Química**. 13 ed, McGraw Hill, México.
3. Garritz. **Equilibrios de solubilidad**. [En línea].
4. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Capitulo17GarritzGasqueMartinez_27371.pdf. (Noviembre 2018).
5. https://alojamientos.uva.es/guia_docente/uploads/2013/472/45942/1/Documento16.pdf
6. <https://previa.uclm.es/profesorado/pablofernandez/QG-06-equilibrio%20de%20precipitacion/equilibrio%20precipitacion.pdf>



Atribución-NoComercial-CompartirIgual
CC BY-NC-SA