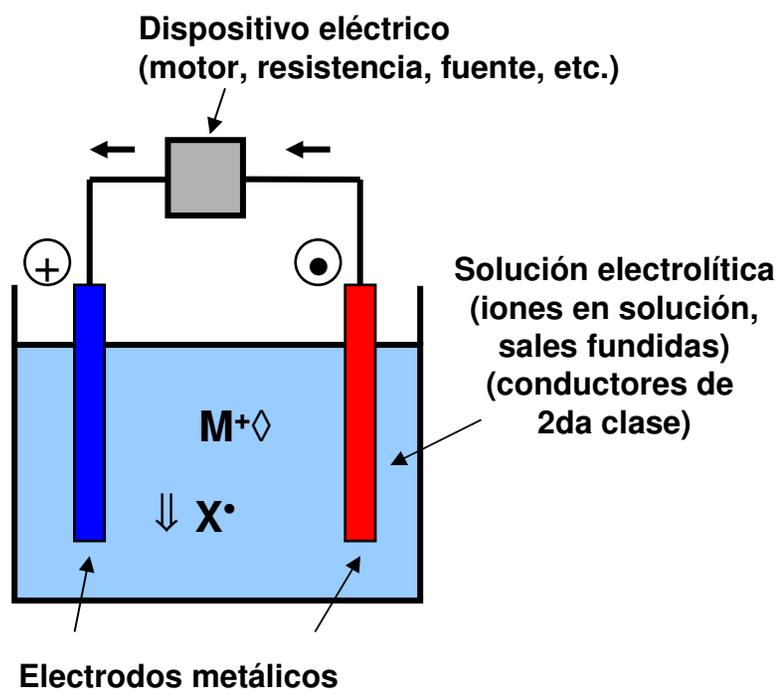


Conducción de electricidad en soluciones electrolíticas

En un conductor metálico (**1ra clase**) el transporte de corriente eléctrica es debido al **movimiento de los electrones** dentro de la red del sólido cuando se le aplica una diferencia de potencial eléctrico entre sus extremos.

En una celda electroquímica la conducción o transporte de corriente eléctrica dentro de la solución electrolítica la realizan las especies **iónicas disueltas**. A las soluciones electrolíticas se las denomina **conductores de 2da clase**.



Soluciones de sales fundidas también son conductores de 2da clase.

Materiales o soluciones que no permiten el paso de la corriente eléctrica se denominan **aisladores**.

Conductividad de soluciones electrolíticas

La capacidad de transporte de corriente eléctrica de un conductor cualquiera se evalúa en función de la **resistencia eléctrica**, R , del material, la cual se define por:

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

Resistividad (Ωm)
(propiedad del material)

Longitud (m)

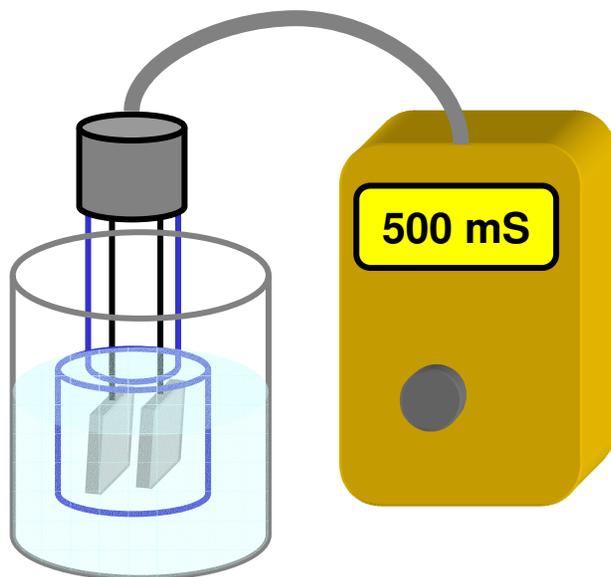
Area (m^2)

La inversa de la resistencia ($1/R$) se la denomina **conductancia**, mientras que la inversa de la resistividad ($\kappa = 1/\rho$) se denomina **conductividad**.

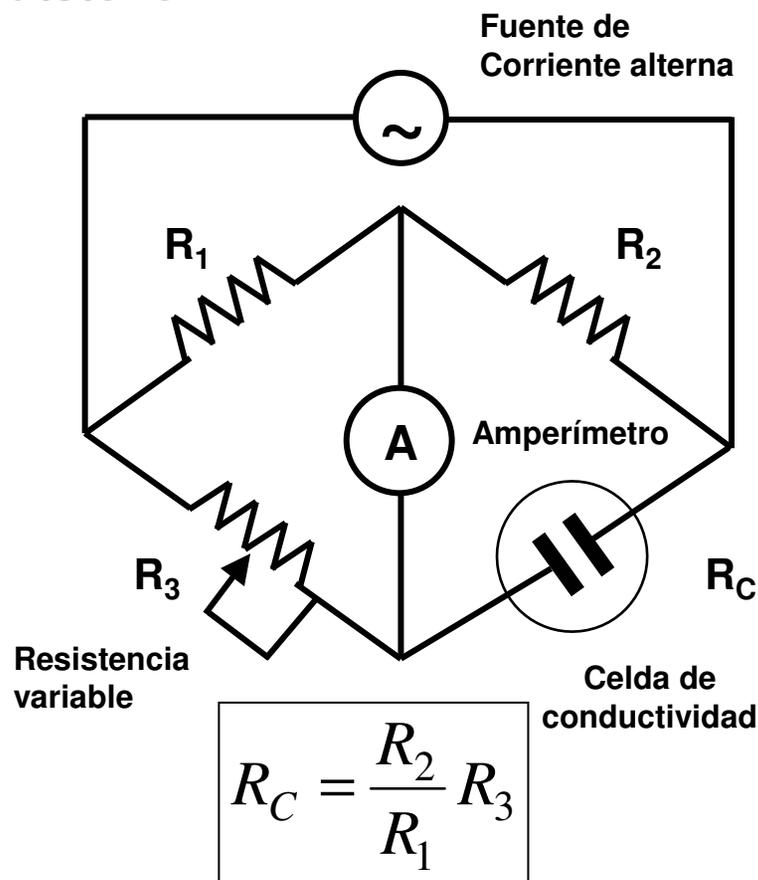
Las unidades de κ son $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ó Sm^{-1} , donde S = Siemens = $1/\Omega$

Medición de la conductividad

Los conductímetros modernos consisten de un celda de vidrio con dos electrodos de negro de Platino de area (A) y distancia definida (l).



La resistencia de la solución se mide mediante un circuito de resistencias en paralelo, denominado **Puente de Wheatstone**:



La resistencia R_3 se varia hasta balancear la corriente (lectura cero en A) que pasa por las dos ramas en paralelo. Se utiliza CA para evitar electrólisis de la solución.

La **constante de la celda** (l / A) se determina con una solución de referencia (KCl 0.1 mM – 10 mM)

Conductividad molar, Λ

A diferencia de un conductor sólido, en una solución electrolítica el valor de conductividad también depende de la concentración del electrolito presente.

Una magnitud más apropiada es entonces la **conductividad molar** Λ , que define la conductividad por mol de iones presentes:

$$\Lambda (\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}) = \frac{\kappa (\Omega^{-1} \text{m}^{-1})}{C (\text{mol m}^{-3})}$$

Como en general la concentración se define en mol/Lt = mol/dm³, los valores de Λ se redefine usando κ en unidades de $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$:

$$\Lambda (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}) = \frac{1000 \kappa (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})}{C (\text{mol dm}^{-3})}$$

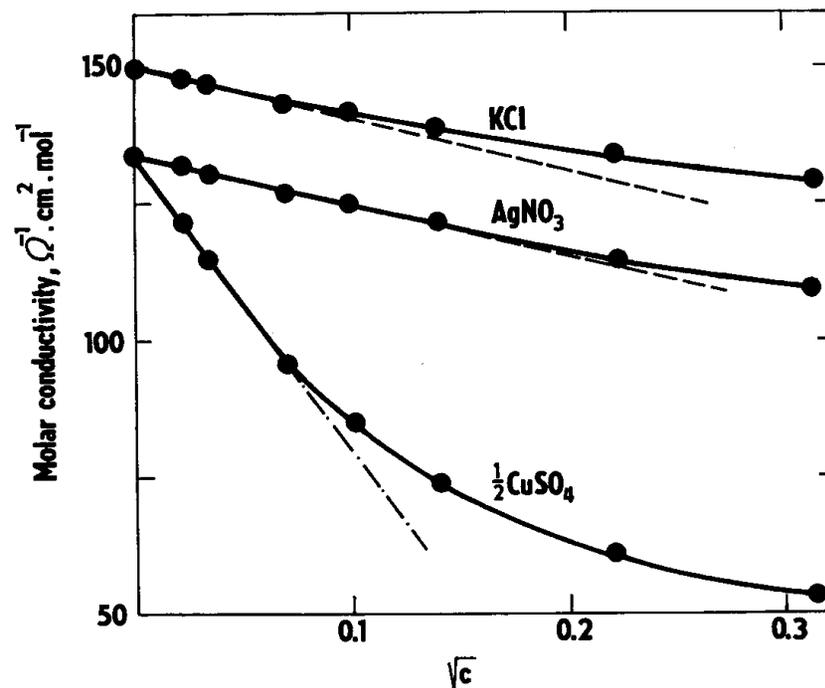
La ec. de Kohlrausch

Dependiendo de si el electrolito es **fuerte** ó **debil**, la variación de Λ con la concentración C de electrolito es diferente. Para electrolitos fuertes se cumple:

$$\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{C}$$

Donde Λ_0 es la conductividad molar a dilución infinita y k es una constante empírica.

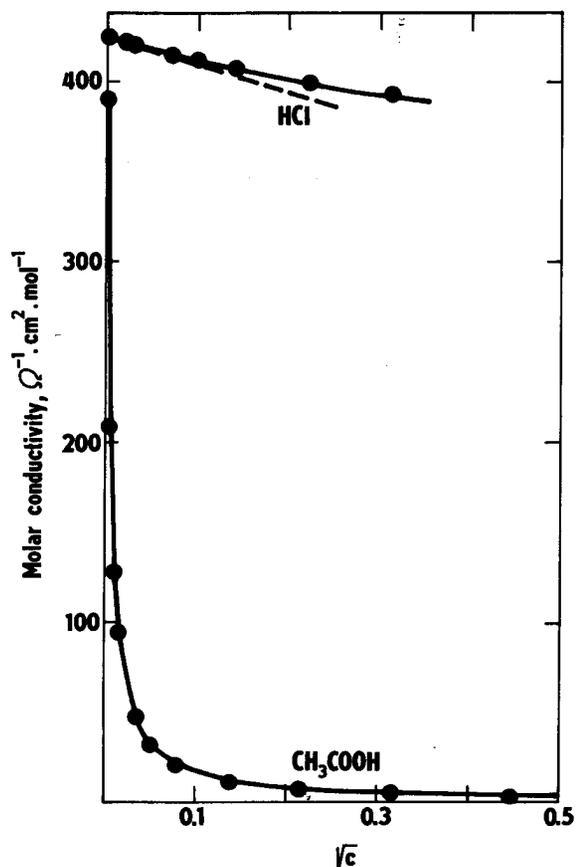
La disminución de Λ con C se debe a un efecto electroforético inducido por el movimiento de un ión inmerso en una nube iónica de carga opuesta.



A altas concentraciones las interacciones interiónicas reducen el número de especies conductoras por formación de pares iónicos.

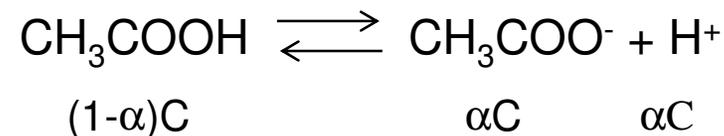
Electrolitos débiles

Los electrolitos débiles (ejem. CH_3COOH) no cumplen con la ley de Kohlrausch.



Luego la ec. anterior puede escribirse como:

$$K = \frac{C\Lambda_C^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_C)}$$



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

Para dichos electrolitos débiles, el grado de disociación α puede escribirse como:

$$\alpha \approx \frac{\Lambda_C}{\Lambda_0}$$

Permite el cálculo de la constante de ionización de electrolitos débiles con medidas de conductividad

La migración independiente de los iones

Kohlrausch demostró que cada ión en un electrolito contribuye **independientemente** a la conductividad molar de la solución:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

Donde λ^0 es la conductividad molar a dilución infinita del ion, y ν es el coeficiente estequiométrico del mismo.

Table 2.1 Ionic conductivities at infinite dilution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) at various temperatures. (According to R. A. Robinson and R. H. Stokes)

Ion	Temperature (°C)								
	0	5	15	18	25	35	45	55	100
H ⁺	225.0	250.10	300.60	315	349.81	397.0	441.4	483.1	630
OH ⁻	105.0	—	—	171	198.30	—	—	—	450
Li ⁺	19.4	22.76	30.20	32.8	38.68	48.00	58.04	68.74	115
Na ⁺	26.5	30.30	39.77	42.8	50.10	61.54	73.73	86.88	145
K ⁺	40.7	46.75	59.66	63.9	73.50	88.21	103.49	119.29	195
Rb ⁺	43.9	50.13	63.44	66.5	77.81	92.91	108.55	124.25	—
Cs ⁺	44.0	50.03	63.16	67	77.26	92.10	107.53	123.66	—
Cl ⁻	41.0	47.51	61.41	66.0	76.35	92.21	108.92	126.40	212
Br ⁻	42.6	49.25	63.15	68.0	78.14	94.03	110.68	127.86	—
I ⁻	41.4	48.57	62.17	66.5	76.84	92.39	108.64	125.44	—