

Conductivitat en dissolucions electrolítiques.

1. Introducció

2. Conductors

3. Definició de magnituds

3.1. Conductivitat específica κ

3.2. Conductivitat molar Λ

4. Variació de la conductivitat (κ , Λ) amb la concentració

5. Llei de la migració independent dels ions

6. Grau de dissociació en funció de conductivitats

6.1. Relació α - Λ . Teoria d'Arrhenius i millores

7. Titulacions (valoracions) conductimètriques

1. Introducció.

Es denomina electròlit la substància que en dissolució aquosa produeix ions. Com que els ions són partícules carregades, quan es mouen en la dissolució condueixen el corrent elèctric. Un corrent elèctric implica sempre un moviment de càrrega.

Electròlit fort (NaCl, HCl, MgSO₄, etc.), feble (NH₃, CH₃COOH, etc.).

2. Conductores.

Electrònics (metalls): el corrent elèctric és degut al flux d'electrons.

Electrolítics o iònics (dissolucions iòniques): el corrent elèctric és degut al moviment de ions en la dissolució.

La conductivitat és una mesura de la facilitat amb què un corrent elèctric passa a través d'un conductor (dis. iònica).

Estem interessats en la conductivitat electrolítica. Les seues característiques principals són:

La conducció està acompanyada de transport de matèria (ions) i depèn

Dimensions i càrrega dels ions

Velocitat dels ions

Viscositat del medi

Temperatura (la conductivitat augmenta amb T perquè disminueix la viscositat del medi)

3. Definició de magnituds.

3.1 Conductivitat específica κ .

En el cas de les dissolucions electrolítiques, el corrent és transportat pels ions de la dissolució, els quals es mouen en distints sentits (d'acord amb el signe de la seua càrrega) sota l'acció del camp elèctric produït per la diferència de potencial aplicada. En aquest cas, el *conductor iònic* també es pot considerar homogeni (sempre que no hi haja forces mecàniques o viscoses aplicades), i a l'igual que un conductor electrònic, seguirà la llei d'Ohm. $V = I R$.

- **Resistència** al pas del corrent: R (ohm $\equiv \Omega$): $R = \rho \frac{\ell}{A}$
- proporcional a la longitud del conductor, ℓ
- invers. proporcional a la secció, A
- resistivitat, ρ , factor de proporcionalitat, característic de cada substància ($\Omega \text{ cm}$)

Considerem la representació d'una porció dissolució, en la qual la resistència R corresponent està donada per: $R = \rho \frac{\ell}{A}$, on ρ és la resistivitat (en *ohm cm*) de la dissolució, és la longitud (distància entre els plans, en cm) del conductor i A és l'àrea de la secció transversal (en cm^2) del conductor.

La inversa de la resistència és la *conductància* ($L=1/R$), la unitat de la qual són Siemens (S o Ω^{-1})

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

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

on ρ és la resistivitat i κ és la conductivitat (específica) de la dissolució (en $S \text{ cm}^{-1}$), definida com la inversa de la resistivitat.

D'acord amb l'expressió de κ , la conductivitat (específica) d'una dissolució es defineix com la inversa de la resistivitat específica (ρ) o com la conductància d'un cub de dissolució d'electròlit d' 1 cm^3 de costat ($\ell l = 1 \text{ cm}$, $A = 1 \text{ cm}^2$).

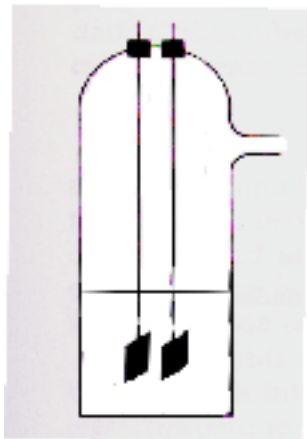
És una magnitud additiva, cosa que significa que en una dissolució electrolítica, on contribueixen tant el solut com el dissolvent, es pot escriure:

$$\kappa_{\text{dissolució}} = \kappa_{\text{solut}} + \kappa_{\text{dissolvent}}$$

Per a un mateix electròlit, la κ de les seues dissolucions és funció directa de la concentració de la dissolució i de la T , $\kappa = f(c, T)$. El seu valor depèn del nombre de ions (concentració) per unitat de volum, a més de la naturalesa dels ions (electròlits).

Com que κ depèn del moviment dels ions i aquest depèn de la temperatura, totes les mesures de conductivitat han de ser a $T = \text{cte}$.

El conductímetre mesura la conductància $L=1/R$, però com que la constant de cèl·lula ja hi està incorporada, la lectura que se n'obté és la conductivitat específica, κ .



La constant de cel·la (dispositiu que s'omple amb la dissolució iònica) és característica de cada cel·la de conductivitat.

Es pot determinar mesurant la distància ℓ entre els elèctrodes i l'àrea A d'aquests, o més correctament mesurant la conductivitat d'una dissolució de resistència o conductivitat coneguda (KCl 0.01 M)

Calibratge del conductímetre. Determinació de la constant de cèl·lula del conductímetre.

La constant de cèl·lula d'un conductímetre es calcula mesurant la conductivitat específica (resistència) d'una dissolució de KCl de concentració i conductivitat conegudes.

Dissolució de KCl 0,01 M (25°C) de conductivitat específica coneguda.

La conductivitat del KCl 0.010 M entre 20 i 30°C es pot calcular mitjançant l'expressió següent:

$$\kappa = 1278 + (t-20,0) 27 \text{ S cm}^{-1} \quad \text{on } t \text{ és la temperatura en } ^\circ\text{C}$$

3.2 Conductivitat molar Λ .

En una dissolució iònica la conductivitat específica κ mesurada depèn de la concentració (nombre de ions presents) i és, en definitiva, la conductància de 1cm^3 de dissolució ($l = 1 \text{ cm}$ i $A = 1\text{cm}^2$) i, per tant, dependrà del nombre de ions (cations i anions), és a dir, de la concentració.

D'altra banda, també depèn de la naturalesa del solut (NaCl, BaCl₂).

A fi de normalitzar la mesura de la conductivitat, s'introdueix la magnitud *conductivitat molar* (Λ), que es

defineix com: $\Lambda = \frac{\kappa}{c}$, on c és la concentració molar (mol L^{-1}) de l'electròlit afegit.

La conductivitat molar es defineix com:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \text{ (S cm}^2\text{ mol}^{-1}\text{)} \quad \text{unitats: } \kappa \text{ (en S cm}^{-1}\text{)} \text{ i } c \text{ (en mol L}^{-1}\text{)}$$

$$\Lambda_m (\text{S cm}^2\text{ mol}^{-1}) = 1000 \frac{\kappa (\text{S cm}^{-1})}{c (\text{mol L}^{-1})} \quad \frac{\text{S cm}^{-1} \text{ dm}^3}{\text{mol}} \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3}$$

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

Magnituds i unitats

Els conceptes i noms són anàlegs als d'un conductor metàl·lic. Una dissolució iònica compleix la llei d'Ohm.

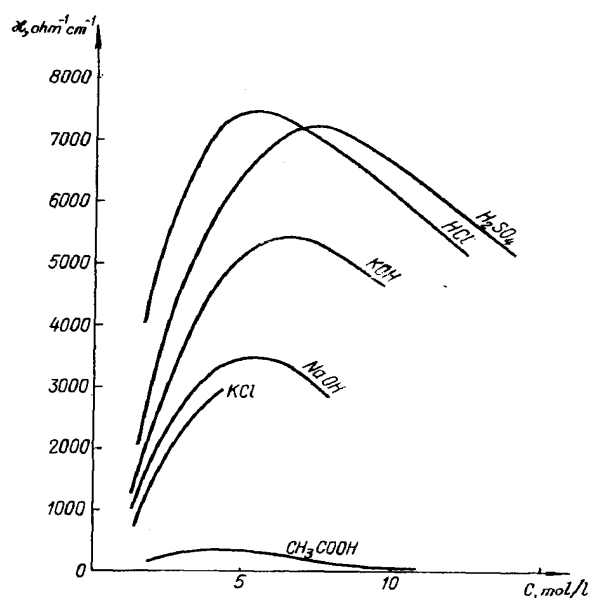
Símbol	Nom	Expressió	Unitats
R	Resistència	$R = \rho \frac{\ell}{A}$	Ω ohm (SI)
ρ	Resistivitat		$\Omega \text{ cm}$ o $\Omega \text{ m}$ (SI)
L	Conductància	$L = 1/R$	$\Omega^{-1} = \text{S}$: siemens (SI)
κ	Conductivitat específica	$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{\ell}{A}$	S cm^{-1} / S m^{-1} (SI)
Λ	Conduct. molar	$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c}$	$\text{S cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ / $\text{S m}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (SI)

$\kappa = \frac{1}{R} \frac{\ell}{A} = L \text{ cte celula} \rightarrow$ la conductivitat és inversament proporcional a la resistència

$\frac{\ell}{A} \rightarrow$ constant de cel·la \rightarrow característica de la cel·la de conductivitat \rightarrow
dispositiu que s'omple amb la dissolució iònica.

4. Variació de la conductivitat (κ , Λ) amb la concentració.

En la figura es mostra la variació de la conductivitat específica amb la concentració per a diferents electrolïts. El comportament general és el mateix per a tots els electrolïts. Hi ha un augment inicial de la conductivitat a mesura que augmenta la concentració fins un valor màxim, cosa que s'explica perquè hi ha un nombre de ions més gran disposats per a la conducció.



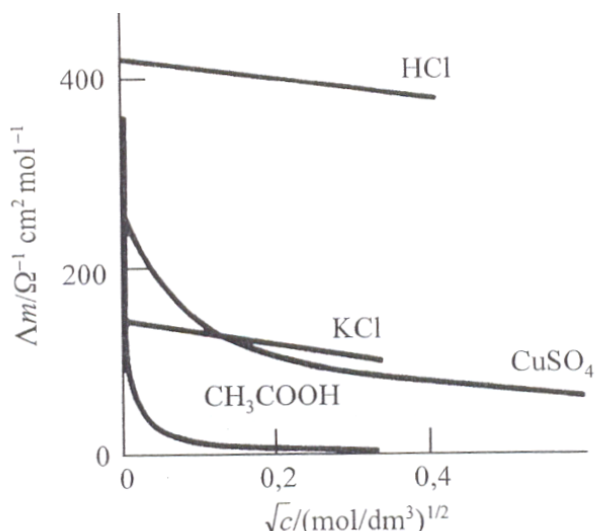
Variació de la conductivitat específica, κ , amb la concentració per a diferents electrolïts

A partir d'un determinat valor de concentració, la conductivitat comença a disminuir, perquè les interaccions associatives entre els ions dificulten la conducció del corrent.

Variació de Λ amb c. Equació de Kohlrausch.

La conductivitat molar depèn de la concentració de l'electrolït. Seria independent d'aquesta si la conductivitat fóra directament proporcional a la concentració, però això no és així pel fet que la interacció entre els ions és dissociativa a concentracions baixes i associativa a concentracions altes.

Experimentalment s'observa que Λ varia amb la concentració de manera diferent en el cas d'electrolïts forts i febles.



Variació de la conductivitat molar, Λ , amb la concentració per a distints electrolits

L'extrapolació a $c \rightarrow 0$ és el valor de Λ_0 (conductivitat a dilució infinita), característic de cada solut.

D'una banda, els electrolits forts, com el KCl, el HCl, etc., mostren una disminució lineal de la conductivitat molar amb l'arrel quadrada de la concentració.

Disminueix lentament quan augmenta la concentració, a causa que augmenten les atraccions entre ions de signe contrari, disminuint la seua mobilitat ($\Lambda_m \downarrow$ si $c \uparrow$). CuSO_4 : $\Lambda_m \downarrow$, disminueix més ràpidament a causa de la major càrrega i de la formació de parells iònics.

D'altra banda, els electrolits febles, com l'àcid acètic, l'aigua, etc., mostren valors màxims de conductivitat molar quan $c \rightarrow 0$ (dilució infinita), però disminueixen ràpidament a valors baixos quan n'augmenta la concentració ($\Lambda_m \uparrow$ molt ràp. si $c \rightarrow 0$; $\Lambda_m \downarrow$ molt ràp. si $c \uparrow$).

Els electrolits vertaders (KCl, NaCl) són substàncies que estan completament ionitzades en dissolució, per la qual cosa la concentració de ions disposats per a la conducció és proporcional a la concentració de l'electrolit.

Per als electrolits forts, Kohlrausch va trobar que a baixes concentracions les conductivitats molars estan donades per la relació empírica següent (electrolits forts, 1:1, a concentracions baixes):

$$\Lambda = \Lambda_0 - B\sqrt{C} \quad y = b + a x \text{ (llei de Kohlrausch)}$$

on Λ^0 és la *conductivitat molar límit* (corresponent a l'ordenada en l'origen de la recta de la figura, dilució infinita) i B és un coeficient (corresponent al pendent de la gràfica) que depèn de la naturalesa de l'electrolit, del dissolvent i de la temperatura.

Aquesta constant B per a dissolucions diluïdes aquoses a 25°C d'electrolits 1:1 és igual a:

$$B = a + b \Lambda_0 = 60,2 + 0,229 \Lambda_0 \quad a = 60,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{M}^{-1/2} \quad b = 0,229 \text{ M}^{-1/2}$$

La pronunciada dependència entre la conductivitat molar i la concentració per als electrolits febles és deguda al desplaçament de l'equilibri, $MA_{(ac)} \rightleftharpoons M^+_{(ac)} + A^-_{(ac)}$, cap a la dreta quan $c \rightarrow 0$. La

conductivitat depèn del nombre de ions presents en dissolució i, per tant, del grau de dissociació α de l'electròlit.

5. Llei de la migració independent dels ions.

Kohlrausch també va demostrar que Λ^0 (Λ^∞), que per a qualsevol electròlit, la conductivitat es pot expressar com la suma de les contribucions de les conductivitats iòniques de cada una de les espècies constituents. Si denominem λ_+ i λ_- les conductivitats molars dels cations i els anions, respectivament,

l'expressió de la *llei de les migracions independents dels ions* és: $\Lambda_m = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$ ($c \rightarrow 0$).

on ν_+ i ν_- és el nombre dels cations i anions per fórmula unitat de l'electròlit.

Els valors de λ^0_+ i λ^0_- per a alguns ions estan tabulats.

Aquesta llei és estrictament correcta si la dissolució electrolítica és infinitament diluïda ($\Lambda^0 = \Lambda^\infty$)

Contribució dels ions individuals \rightarrow

$$\kappa = \sum_i \kappa_i \quad \text{contribució de cada ió i a la conductivitat}$$

$$\lambda_i = 1000 \frac{\kappa_i}{c_i} \rightarrow \kappa_i = \frac{\lambda_i c_i}{1000} = cte c_i \equiv \lambda'_i c_i$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{\sum_i \kappa_i}{c} = \frac{1}{c} \sum_i \lambda'_i c_i = \frac{1}{c} (c_+ \lambda'_+ + c_- \lambda'_-) = \frac{1}{c} (\nu_+ c \lambda'_+ + \nu_- c \lambda'_-) = (\nu_+ \lambda'_+ + \nu_- \lambda'_-)$$

$$\kappa_i = \lambda'_i c_i \rightarrow \text{proporcionalitat directa entre } \kappa_i \text{ i } c_i.$$

$\lambda'_i \rightarrow$ **constant característica de cada ió, suposem que no varia amb la concentració**

Conductivitats molars a dilució infinita (λ , S cm² mol⁻¹) per a distints ions a 25°C

Catió	λ_+ (S cm ² mol ⁻¹)	Anió	λ_- (S cm ² mol ⁻¹)
H⁺	349.6	OH⁻	199.1
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.4
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.1
Zn ²⁺	105.6	SO ₄ ⁻²	160.0
Mg ²⁺	106.1	Ac ⁻	40.9
NH ₄ ⁺	73.4	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	442.3
Ba ²⁺	127.2	I ⁻	76.8

L'àcid acètic (HAc), com altres àcids orgànics, no es dissocia completament en dissolucions aquoses, per la qual cosa és considerat un electròlit potencial. Per aquest motiu, no segueix la llei de Kohlrausch i, per tant, la seua conductivitat molar a dilució infinita (Λ_0) no pot ser determinada per extrapolació en una gràfica de Λ enfront de \sqrt{c} com amb els electròlits forts.

Basant-nos en la llei de les migracions independents, el valor de Λ_0 pot ser calculat a partir dels valors de les conductivitats molars iòniques a dilució infinita.

$$\Lambda_0^{HAc} = \lambda_0^{H^+} + \lambda_0^{Ac^-}$$

Els valors corresponents als ions estan tabulats a diferents temperatures.

La manera de calcular el valor de Λ_0 per al HAc és per combinació lineal dels Λ_0 d'alguns electròlits forts elegits adequadament.

Els valors de Λ_0 per als electròlits vertaders es calculen per extrapolació de les rectes de Kohlrausch, per la qual cosa s'obtenen amb una alta precisió i són, per tant, adequats per ser utilitzats en els càlculs d'altres valors. Si considerem l'expressió que ens dóna la llei de les migracions independents per als electròlits vertaders (forts) HCl , $NaAc$ i $NaCl$:

$$\Lambda_0^{HCl} = \lambda_0^{H^+} + \lambda_0^{Cl^-}$$

$$\Lambda_0^{NaAc} = \lambda_0^{Na^+} + \lambda_0^{Ac^-}$$

$$\Lambda_0^{NaCl} = \lambda_0^{Na^+} + \lambda_0^{Cl^-}$$

La combinació lineal de les equacions anteriors en la forma (1a + 2a - 3a) dóna com a resultat Λ_0^{HAc} .

6. Grau de dissociació en funció de conductivitats.

6.1. Relació α - Λ . Teoria d'Arrhenius i millores.

Arrhenius (1887) proposà un mètode per determinar α (fracció de molècules dissociades en ions) a partir de mesures de conductivitat:

Proposa que $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$.

Λ → conductivitat de la dissolució de concentració c

Λ_0 → conductivitat a dilució ∞ ($c \rightarrow 0$) (tot. dissociat)

La conductivitat molar de l'electròlit hipotèticament ionitzat de forma completa és Λ'_m , llavors, com que en la dissolució real només està ionitzada una fracció α , la conductivitat molar Λ_m mesurada està donada per: $\Lambda_m = \alpha \Lambda'_m$.

El valor de Λ'_m es pot acostar per Λ_m^o , per tant, $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$

(nombre de partícules dissociades/nombre total de partícules) $\rightarrow \alpha$

Una millora de l'equació anterior consisteix a calcular α com el quocient de conductivitats referides a la mateixa concentració: $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{m,e}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_e}$

$\Lambda \rightarrow$ conductivitat de la dissolució

$\Lambda_e \rightarrow$ conductivitat molar que tindria la dissolució si l'electròlit fóra fort (totalment dissociat) de la mateixa concentració $c\alpha$.

Per a electròlits forts: $\Lambda = \Lambda_o - Bc^{1/2}$ (Kohlrausch).

on **B** és el coeficient límit d'Onsager que està donat per l'expressió: $B = a + b \Lambda_o$

on Λ_o és la conductivitat equivalent a dilució infinita; **a** i **b** són constants que en el cas de dissolucions aquoses d'electròlits tipus 1:1, a 25°C, tenen el valor següent:

$$a = 60.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1/2} \qquad b = 0.229 \text{ M}^{-1/2}$$

Valor de B per al HAc

$$\Lambda_o(\text{HAc}) = \lambda_{H^+}^o + \lambda_{Ac^-}^o = 349,63 + 40,88 = 390,51 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$B = a + b \Lambda_o = 60,2 + 0.229 \Lambda_o \quad B(\text{HAc}) = 149.63 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1/2}$$

Si substituïm aquesta expressió en α i **utilitzem que la concentració real dels ions és $c_o\alpha$** :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - Bc^{1/2}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B(c_o\alpha)^{1/2}}$$

Un valor aproximat de α es pot obtenir a partir de: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$

Si mesurem Λ per a una dissolució de HAc (c_o) i coneixem Λ_e , a partir de l'equació de Kohlrausch podríem determinar α , però aquesta és una equació irracional i es necessita un mètode iteratiu, en el qual partim d'un valor aproximat de α , fins que no varíe.

Coneixent Λ_o , Λ , c_o , i **B**, podem calcular el grau de dissociació α .

Donada la forma irracional que presenta la variable α , se suggereix resoldre-la mitjançant un procediment iteratiu (es pot fer servir qualsevol altre mètode numèric o gràfic que es conega). Per fer-ho, utilitzarem primer un valor aproximat d'alfa, α_o , substituïm en l'equació que ens dóna α , obtenim una nou valor

d'alfa, α_1 , substituïm de nou i obtenim un nou valor d'alfa, α_2 , i així successivament fins que α no varie (sol haver-n'hi prou amb α_3)

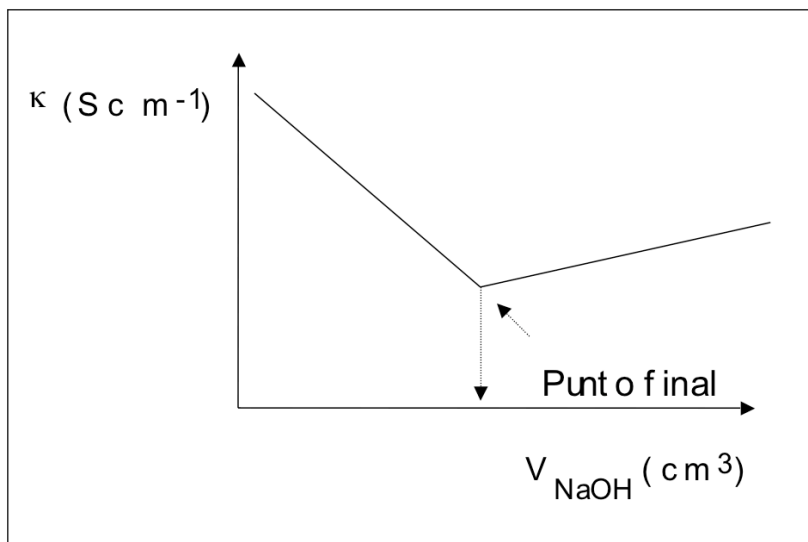
$$\alpha_o = \frac{\Lambda}{\Lambda_o} \rightarrow \alpha_1 = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B\sqrt{C_o\alpha_o}} \rightarrow \alpha_2 = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B\sqrt{C_o\alpha_1}} \rightarrow \alpha_3 = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - B\sqrt{C_o\alpha_2}}$$

7. Titulacions (valoracions) conductimètriques.

Les valoracions conductimètriques es basen en el canvi de la conductivitat d'una dissolució a mesura que s'hi afegeix el reactiu valorant. La conductivitat d'una dissolució varia, entre altres factors, amb el nombre, la mida i la càrrega dels ions, per la qual cosa ions diferents contribuiran de manera diferent a la conductivitat de la dissolució. Així, durant una valoració, la substitució d'algunes espècies iòniques per unes altres produeix un canvi en la conductància. Això permet determinar el punt final d'una valoració.

Les valoracions conductimètriques, la conductivitat de la dissolució que es vol valorar es mesura després de l'addició de quantitats determinades de reactiu valorant. Si es representen els valors de conductivitat en funció del volum de valorant agregat, s'obtingran dues rectes de pendent diferents, de la intersecció de les quals es podrà obtenir el punt d'equivalència de la valoració.

Per exemple, en la figura es mostra l'evolució de la conductivitat en funció del volum de NaOH afegit, en la valoració conductimètrica d'una dissolució de HCl amb NaOH. A mesura que s'hi afegeix el reactiu valorant (NaOH), els H^+ del HCl desapareixen de la dissolució, ja que reaccionen amb els OH^- per formar aigua. Aquests H^+ són progressivament substituïts per ions Na^+ , els quals posseeixen una menor conductivitat iònica que els H^+ i, per tant, la conductivitat de la dissolució va disminuint. Després del punt d'equivalència, l'excés de ions Na^+ i OH^- provoca un augment en la conductivitat de la dissolució, amb la qual cosa s'obté la recta que es mostra en la figura. El pendent de la recta que s'obté més enllà del punt equivalent és menor que el pendent de la recta abans del punt d'equivalència, per tal com la suma de les conductivitats iòniques del Na^+ i el OH^- és menor que la del H^+ .



Titulació conductimètrica d'un àcid fort amb una base forta