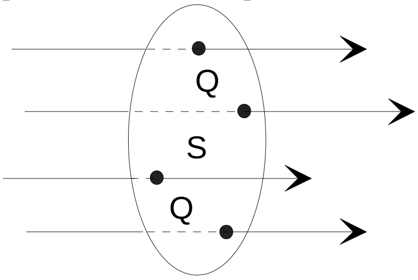
Tema 1.- Análisis de circuitos de corriente continua

1.1 Conceptos y leyes básicas de la conducción eléctrica

Denominamos corriente eléctrica al fenómeno físico del movimiento de la carga eléctrica: cuando la carga se mueve, bien por el interior de los cuerpos o por el vacío (pero transportada por partículas materiales cargadas) se produce una corriente eléctrica. Si suponemos una superficie **S** que es atravesada por la corriente eléctrica, se define la intensidad de la corriente eléctrica como la carga que atraviesa la superficie **S** por unidad de tiempo



$$I = \frac{dQ}{dt} \qquad (1.1)$$

Dado que la carga se mueve por el volumen de un conductor la corriente está distribuida también en el volumen del conductor. Si la superficie **S** atravesada por la carga en movimiento es perpendicular en todos sus puntos a dicho movimiento, se define otra magnitud, denominada densidad de corriente, como el cociente entre la intensidad de corriente y la superficie que atraviesa

$$J = \frac{I}{S} \qquad (1.2)$$

Llegados a este punto cabe preguntarse porque se mueve la carga por el interior de los cuerpos. La respuesta viene dada por la ley de Coulomb y las ideas de Faraday de la teoría de campos: Las cargas opuestas se atraen y las cargas iguales se repelen; esta acción entre cargas, que produce el movimiento de las mismas, fue expresado de forma diferente por Faraday: una carga crea un campo eléctrico (campo de fuerzas) a su alrededor, y si en dicho campo situamos otra carga, ésta se moverá debido a la fuerza que el campo eléctrico ejerce sobre ella. Dicha fuerza vale:

$$F = qE \qquad (1.3)$$

Así pues, para que circule una corriente por el interior de un cuerpo, es indispensable que "alguien" cree un campo eléctrico en dicho cuerpo. Ese "alguien" es evidentemente un generador de corriente que mas adelante se estudiará. Así pues vamos a suponer ahora que tenemos un campo eléctrico en un medio material pero de momento no nos interesará cómo se ha creado este campo. La ley de Ohm postula que la densidad de corriente en un medio conductor es directamente proporcional al campo en dicho conductor

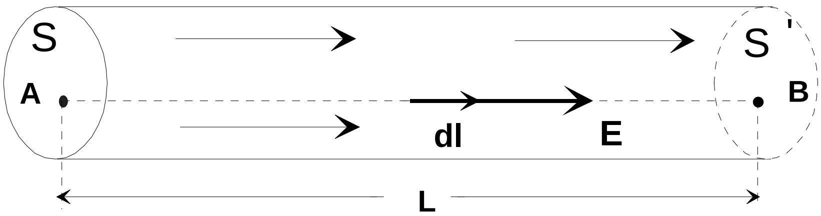
$$J = \sigma E \qquad (1.4)$$

Esta ley no se demuestra, sino que se supone que se cumple. De hecho se comprueba experimentalmente que existen numerosos medios conductores en los que se cumple esta ley. Dichos conductores se denominan lineales u óhmicos. La constante σ es la conductividad del cuerpo. Según sea el valor numérico de dicha conductividad los cuerpos se clasifican en tres grandes grupos

- Conductores: El valor numérico de la conductividad de los cuerpos conductores oscila entre valores de 10 y 10^5 Siemen/metro y este valor varia ligeramente con la temperatura, siendo esta variación negativa, esto es, al aumentar la temperatura, disminuye la conductividad.

- Semiconductores: La conductividad puede oscilar entre 10^{-3} y 10^{3} Siemen/metro y este valor es fuertemente dependiente de la temperatura. Al aumentar la temperatura aumenta la conductividad.
- Aislantes: La conductividad es inferior a valores de 10^{-6} Siemen/metro y apenas varia con la temperatura.

A partir de (1.4) vamos a obtener otra forma equivalente de la ley de Ohm. Esta nueva expresión se puede obtener para cualquier tipo y forma del medio conductor, pero dada la mayor aplicación práctica de los conductores "alargados" de densidad y sección uniforme (conductores óhmicos), la obtendremos solo para este caso. Sea un conductor "alargado" de densidad uniforme y sección transversal constante. Sean **S** y **S**' las superficies que limitan transversalmente dicho conductor y vamos a suponer que por **S** penetra una corriente eléctrica en régimen estacionario (esto es, que la carga que penetra por un extremo, sale íntegramente por el otro sin que se acumule en ninguna región del interior del conductor). La uniformidad física y geométrica del conductor hacen suponer que tanto la densidad de corriente como el campo eléctrico en el interior del conductor son uniformes: tienen el mismo módulo, dirección y sentido (paralelo a la longitud del conductor) en todos los puntos del volumen del conductor, y como consecuencia, cualquier sección transversal al conductor es una superficie equipotencial . Para calcular la diferencia de potencial entre las superficies **S** y **S'**, habremos de calcular la integral curvilínea desde un punto **A** de **S** a otro punto **B** de **S**'. Elegiremos como línea de integración una línea paralela a la longitud del conductor desde **A** hasta **B.** Sobre esta línea, el campo eléctrico es paralelo al elemento de longitud y tendremos



$$V_A - V_B = \int_A^B \vec{E} d\vec{l} = \int_A^B E dl = EL \qquad (1.5)$$

Despejando **E** de (1.5) y sustituyendo en (1.4) junto con la definición de **J** dada por (1.2) se llega a

$$I = \frac{V_A - V_B}{R} \qquad (1.6)$$

donde **R** es la resistencia del conductor que se define por la expresión

$$R = \rho \frac{l}{S} \qquad \text{donde} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} \qquad (1.7)$$

Cuando la carga se mueve por el interior del medio conductor, sufre una fuerza de rozamiento y ello genera calor. Por lo tanto, cualquier conductor por el que circula corriente eléctrica se calienta. Este fenómeno se denomina efecto Joule. Asi pues, dentro de un conductor por el que circula carga eléctrica existen dos fuerzas. La fuerza del campo eléctrico que impulsa a la carga y tiende a acelerarla, y la fuerza de rozamiento que la frenaria. El resultado es que las cargas alcanzan un equilibrio dinamico, de modo que se mueven con velocidad constante. Asi, la energia que el campo eléctrrico comunica a la carga para moverse, se transforma en calor por rozamiento. Partiendo de esta idea física, vamos a obtener la expresion de la energia calorifica o energia Joule, desprendida en un condunctor por el que circula carga eléctrica. Suponiendo el conductor de la figura anterior, y la expresion (1.5) se llega a

$$T_{Joule} = T_{campoelectrtico} = \int_A^B \vec{F}d\vec{l} = q\int_A^B \vec{E}d\vec{l} = q(V_A - V_B) \qquad (1.8)$$

Si la carga q ha tardado un tiempo t, en recorrer el conductor entre los puntos **A** y **B,** ha generado una corriente eléctrica $I = q/t$ con lo cual, la expresion (1.8) se puede reescribir en la forma

$$T_{Joule} = I(V_A - V_B)t \qquad (1.9)$$

y combinando las expresiones (1.9) y (1.6), se llega a

$$T_{Joule} = I^2 Rt \qquad (1.10)$$

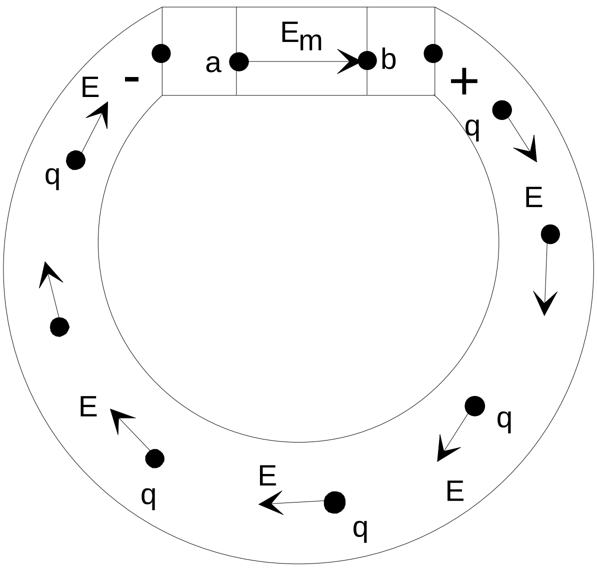
1.2 Generador de corriente continua.

Un generador es un sistema físico formado por conductores de diferente naturaleza (ejemplo: Ni-Cd, Pb-PbO,Zn-Sn, Li-LiO, Ni-MH) de modo que en la zona de unión aparece una fuerza especial que separa las cargas positivas de las negativas. Esta fuerza está generada por un campo de fuerzas que se denomina campo electromotor, E_m, el cual no está creado por cargas eléctricas, como el campo eléctrico sino por otras fuentes de campo que no interesan aquí

$$\vec{F}_m = q\vec{E}_m \qquad (1.11)$$

. Existe un generador formado por un solo conductor, el generador magnético. El campo electromotor de este generador está distribuido en todo el volumen del conductor y está creado por campos magnéticos externos al generador.

En toda la teoría que sigue se supondrá que son las cargas positivas las que se mueven por el interior de los conductores, cuando la realidad física, demostrada por Paul Drude en 1898, es que son las cargas negativas (los electrones de la materia) las que se mueven. Sin embargo, toda la formulación realizada antes de este descubrimiento sigue siendo válida, ya que la carga negativa posee signo contrario a la positiva y se mueve en sentido contrario, con lo cual se compensan ambos cambios de signo. En otras palabras: cargas negativas moviéndose en un cierto sentido crean una intensidad de corriente eléctrica igual a la creada por cargas positivas moviéndose en sentido contrario.



Una vez se han separado las cargas positivas de las negativas, se crea un campo eléctrico $\vec{E}$ en todo el espacio, incluido el propio generador, dirigido de las cargas positivas a las negativas (el campo electromotor está dirigido en sentido contrario, de las cargas negativas a las positivas). Cualquier carga positiva que se encuentre en dicho campo, se moverá huyendo de las cargas positivas del generador hacia las negativas.

Si se unen los extremos del generador con un conductor, las cargas positivas de éste se moverán por el interior del conductor como hemos indicado antes. Como cualquier cuerpo, el conductor está inicialmente neutro y cuando las cargas positivas se desplazan siguiendo el campo eléctrico creado por el generador, dejan cargas negativas descompensadas que atraen a las cargas positivas del propio generador, las cuales penetran en el conductor y siguen a las demás. Así pues cuando un conductor se une a los extremos de un generador, se produce el fenómeno de la corriente eléctrica en el interior del conductor. El extremo del generador por donde salen las cargas positivas, se denomina polo positivo, y el extremo por donde penetran de nuevo en el generador, se denomina polo negativo

Resumiendo: un generador posee en su interior, una zona donde existe un campo electromotor, el cual separa las cargas positivas de las negativas. Estas cargas crean un campo eléctrico a su alrededor, que al unir los extremos del generador con un conductor, produce una corriente eléctrica en su interior. Esta corriente surge del polo positivo del generador, recorre todo el conductor y regresa por el polo negativo.

El campo electromotor realiza trabajo sobre las cargas positivas, es decir les proporciona energía. Esta energía es necesaria para recorrer el conductor que se conecta al generador, puesto que en él se produce el efecto Joule, o sea, el calentamiento del conductor por el paso de corriente eléctrica. El trabajo que el campo electromotor proporciona a la carga positiva es

$$T_g = \int \vec{F}_m d\vec{l} = \int q\vec{E}_m d\vec{l} = q\int \vec{E}_m d\vec{l} = q\mathcal{E} \qquad (1.12)$$

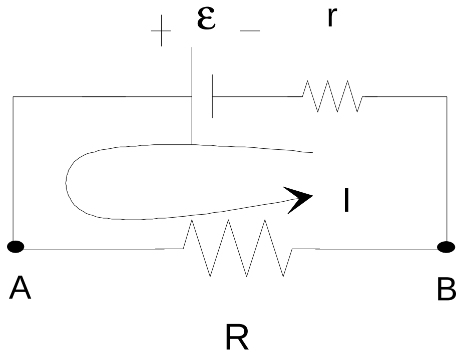
donde se define fem = $\mathcal{E} = \int \vec{E}_m d\vec{l}$ = fuerza electromotriz del generador. La carga $\boldsymbol{q}$ es la carga positiva que el campo electromotor separa de la negativa, moviéndola a lo largo de la zona donde existe dicho campo electromotor, y por tanto las integrales anteriores se realizan en la zona del generador donde existe campo electromotor. Si la carga $\boldsymbol{q}$ se mueve en un tiempo $\boldsymbol{t}$, se tiene una corriente eléctrica dada por $I = q/t$, de donde $q = It$ y la expresión (1.12) se puede reescribir como

$$T_g = I\mathcal{E}t \qquad (1.13)$$

El trabajo desprendido en forma de calor, o efecto Joule, tiene por expresión $T_J = I^2Rt$ cuando la carga se mueve por el conductor exterior al generador. Pero como dentro del generador también hay conductores, también se producirá efecto Joule en ellos. Si denominamos $\boldsymbol{r}$ a la resistencia de los conductores que forman el generador, o resistencia interna del generador, el trabajo Joule será .$T_J = I^2rt$. Finalmente, el trabajo realizado por el campo electromotor sobre la carga positiva será igual al trabajo por efecto Joule: en todos los conductores:

$$I\mathcal{E}t = I^2Rt + I^2rt \qquad (1.14)$$

Simplificando la anterior expresión y despejando la intensidad de corriente I se llega a la ley de Ohm para un circuito



$$I = \frac{\mathcal{E}}{R+r} \qquad (1.15)$$

El generador se representa por los símbolos de la figura anterior, y está formado por la unión de una fem, ε y una resistencia interna. ***r.*** El conductor exterior al generador se representa por ***R.*** El valor de la fem de un generador no se obtiene de su definición matemática dada anteriormente, sino que se obtiene de modo mas fácil a partir de la ley de Ohm para un circuito. Despejando ε y aplicando la ley de Ohm para un conductor cuyos extremos son ***A*** y ***B,*** que en este caso coinciden con los bornes del generador

$$\mathcal{E} = IR + Ir = (V_A - V_B) + Ir \qquad (1.16)$$

a partir de la expresión anterior, si hacemos I = 0 se tendrá

$$\mathcal{E} = (V_A - V_B) \qquad (1.17)$$

Es decir, la fem de un generador es igual a la Diferencia de potencial entre sus extremos cuando la ***I*** que suministra dicho generador es cero. Existe un montaje eléctrico especial, denominado montaje potenciométrico, que permite obtener el valor de la Ddp entre los extremos de un generador sin que salga corriente del mismo. El extremo ***A*** del conductor tiene más potencial que el extremo ***B*** (como se explica en la pregunta anterior). El extremo ***A*** coincide con el polo positivo del generador, y el ***B*** con el negativo, por tanto el polo positivo de un generador posee mayor potencial que el negativo.

1.3 Resolución de circuitos eléctricos

Antes de pasar a resolver circuitos hay que tener presentes tres puntos fundamentales:
- La corriente eléctrica sale del borne **POSITIVO** de un generador
- El borne positivo de un generador tiene **MAS** potencial que el borne negativo.
- Como conclusión de los puntos anteriores diremos que la corriente eléctrica fluye de puntos de **MAYOR** potencial a puntos de **MENOR** potencial.

1.3.1 Circuitos de una sola malla: A) Cálculo de la intensidad que circula por el circuito.-

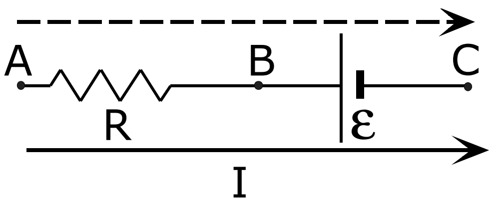
Para calcular la intensidad de la corriente que circula por el circuito seguiremos los siguientes pasos:
- Dibujaremos un posible sentido de circulación de la corriente
- Si la corriente sale del borne positivo de una pila, su FEM será positiva (actúa como generador).
- Si la corriente sale del borne negativo de la pila su FEM será negativa (actúa como motor o batería).
- Se aplicará la ley de Ohm para un circuito cerrado: en el numerador se ponen las FEMs con su signo, en el denominador se ponen todas las resistencias, externas e internas a las pilas.

B) Cálculo de la D.D.P. entre dos puntos.-

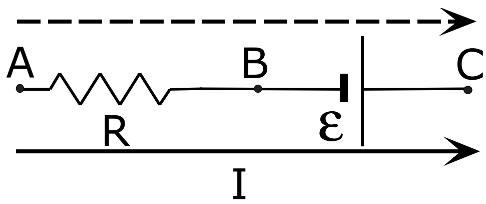
Una vez hallado el valor de la intensidad de la corriente puede interesar el cálculo de la d.d.p. entre dos puntos del circuito. Para realizar dicho calculo seguiremos los siguientes pasos:
- Dibujaremos un camino a seguir desde el primer punto al segundo punto

- Si al seguir el camino trazado encontramos una resistencia, la diferencia de potencial en la resistencia es positiva si la corriente eléctrica va a favor (en el mismo sentido del camino seguido). La diferencia de potencial será negativa si la corriente va en contra (en sentido contrario del camino seguido).
- Si al seguir el camino trazado encontramos una pila, la diferencia de potencial en ella será la fem con signo mas si encontramos primero el polo positivo. La diferencia de potencial será la fem con signo menos si encontramos primero el polo negativo.

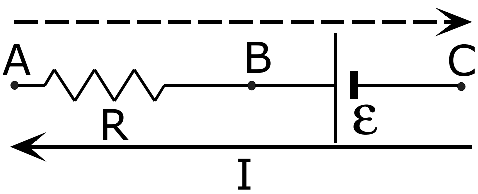
Estos criterios se resumen en lo que sigue:



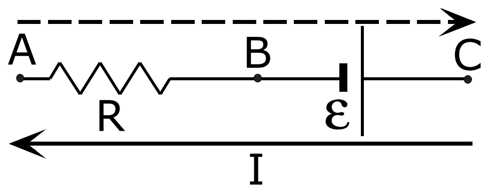
$V_A - V_C = (V_A - V_B) + (V_B - V_C) = IR + \varepsilon$



$V_A - V_C = (V_A - V_B) + (V_B - V_C) = IR - \varepsilon$



$V_A - V_C = (V_A - V_B) + (V_B - V_C) = -IR + \varepsilon$



$V_A - V_C = (V_A - V_B) + (V_B - V_C) = - IR - \varepsilon$

Existen circuitos en los que se escoge un punto específico como origen de potenciales. A dicho punto se le asigna potencial cero. El potencial de cualquier otro punto será la diferencia de potencial entre dicho punto y el punto escogido como origen de potenciales.

1.3.2 Circuitos con varias mallas.

Para resolver un circuito con varias mallas, aplicaremos los Lemas de Kirchoff. Pero antes daremos las siguientes definiciones:
- Nudo: es el punto de un circuito en donde concurren mas de dos conductores.
- Rama: es el conjunto de elementos, conectados uno tras otro, que une dos nudos consecutivos.
- Malla: es el conjunto de ramas conectadas una tras otra que forma un circuito cerrado.

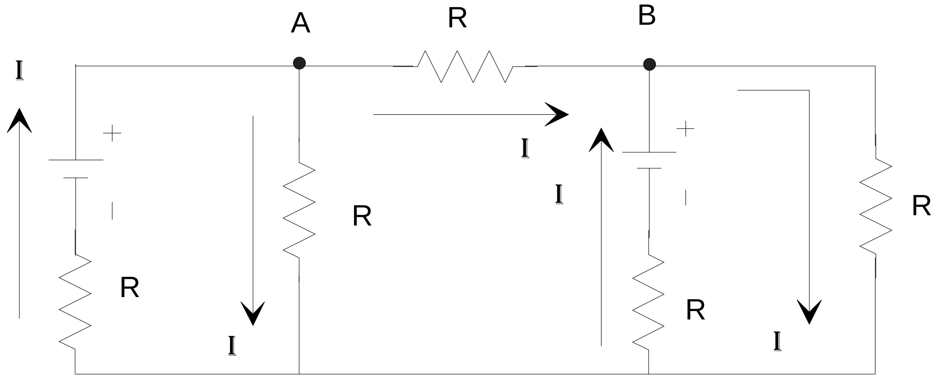
Los lemas de Kirchoff dicen así:

1º.- “La suma de las intensidades de las corrientes que entran a un nudo es igual a la suma de las intensidades que salen de él”. También se puede enunciar del siguiente modo: “La suma algebraica de las intensidades que concurren en un nudo es cero”. Enunciado en esta forma, hay que asignar un signo a las intensidades que confluyen en el nudo. Se puede tomar positivas las intensidades que entran al nudo y negativas las que salen.

2º.- “La suma de las fems de las pilas de una malla es igual a la suma de las diferencias de potencial en las resistencias de la propia malla”. Otra forma de enunciarla es: “La suma de las diferencias de potencial en todos los elementos de una malla (pilas y resistencias) es igual a cero”.

Para aplicar los lemas de Kirchoff a un determinado circuito seguiremos los siguientes pasos:
- En primer lugar hay que identificar los nudos y malla del circuito
- En segundo lugar hay que dibujar posibles sentidos de circulación de las intensidades por las ramas del circuito.
- En tercer lugar, se aplicará el primer lema de Kirchoff en su primera forma de enunciado a todos los nudos del circuito menos uno (el último en ser considerado).

- Finalmente aplicaremos el segundo lema de Kirchoff en su segunda forma deenunciado a todas las mallas del circuito. Como resultado debemos tener un sistema de ecuaciones con tantas incógnitas como intensidades de rama hayamos dibujado. Como ejemplo de aplicación plantearemos este sistema para el siguiente circuito:



Las ecuaciones que resultan son:

nudo A $\quad I_1 - I_2 - I_3 = 0$

nudo B $\quad I_3 + I_4 - I_5 = 0$

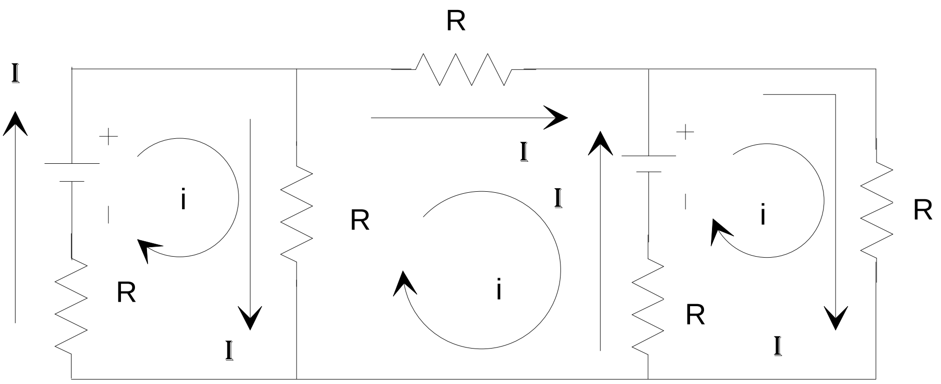
malla 1 $\quad I_2 R_2 + I_1 R_1 - \varepsilon_1 = 0$

malla 2 $\quad I_3 R_3 + \varepsilon_2 - I_4 R_4 - I_2 R_2 = 0$

malla 3 $\quad I_5 R_5 + I_4 R_4 - \varepsilon_2 = 0$

Método de mallas.-

El método de mallas es otro procedimiento matemático para resolver un circuito que se basa en la suposición que la intensidad de la corriente que circula por los elementos de una malla es la misma por todos ellos. Aun siendo una suposición físicamente falsa, matemáticamente es correcta pues simplemente se trata de una cambio de variables. Veámoslo en el circuito de la figura



Si dibujamos las intensidades de malla en el sentido de las agujas del reloj y las nombramos con minúsculas, la relación entre las intensidades de malla (falsas) y las de rama (verdaderas) es: $I_1 = i_1$; $I_2 = i_1 - i_2$; $I_3 = i_2$; $I_4 = i_3 - i_2$; $I_5 = i_3$.

Hemos planteado unas ecuaciones que suponen un cambio de variables. De las cinco intensidades de rama pasamos a tres intensidades de malla, por lo que bastaran tres ecuaciones para determinarlas. Estas ecuaciones salen de las de Kirchoff del apartado anterior haciendo el cambio de variables supuesto:

malla 1 $\varepsilon_1 = i_1 \ (R_1 + R_2) - i_2 \ R_2$

malla 2 $-\varepsilon_2 = i_2 \ (R_2 + R_3 + R_4) - i_1 \ R_2 - i_3 \ R_4$

malla 3 $\varepsilon_1 = i_3 \ (R_4 + R_5) - i_2 \ R_4$

El método general para aplicarla el método de mallas será.

- Dibujar las corrientes de malla en el sentido de las agujas del reloj
- Aplicar la ecuación $\Sigma\, \varepsilon = i_M \ R_M - \Sigma\, i_C \ R_C$.
- El signo de las FEMs se determinará según que la corriente salga del positivo ($+\varepsilon$) o del negativo ($-\varepsilon$)

Teorema de Thevenin.-

Dado un circuito y en el dos puntos determinados, el teorema de Thevenin establece que todo el circuito, visto desde estos dos puntos, se reduce a un generador en serie con un resistencia. El valor de la fem de este generador es igual a la diferencia de potencial entre los dos puntos determinados, y la resistencia es igual a la resistencia equivalente del circuito después de eliminar los generadores (sustituirlos por hilos conductores pero sin eliminar sus resistencias internas).

Efecto de carga.-

Supongamos, como haremos muchas veces en temas posteriores, que tenemos dos circuitos:

- El primer circuito está constituido por generadores y resistencias y de él salen dos cables que nacen de dos puntos concretos del circuito **A** y **B**, entre los cuales existe una d.d.p. **($V_A - V_B$).**
- El segundo circuito está formado únicamente por resistencias de y él también emergen dos cables.

Cuando se conecta el segundo circuito al primer circuito, la diferencia de potencial **($V_A - V_B$)** que había, se modifica y pasa a otro valor **($V_A - V_B$)'**. Este nuevo valor de la d.d.p. entre los puntos **A** y **B** es siempre menor al inicial (antes de conectar el segundo circuito).

El efecto de carga es la modificación de la diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito cuando a estos dos puntos se le conecta un segundo circuito.

Este efecto de carga se demuestra del siguiente modo:

- El primer circuito, visto desde los puntos **A** y **B** será equivalente, según demuestra Thevenin, a una resistencia en serie con un generador.
- El segundo circuito, por estar formado solo por resistencias, será equivalente a una única resistencia, que denominaremos resistencia de entrada del circuito. Si conectamos el segundo circuito al primer circuito tendremos (ver figura).

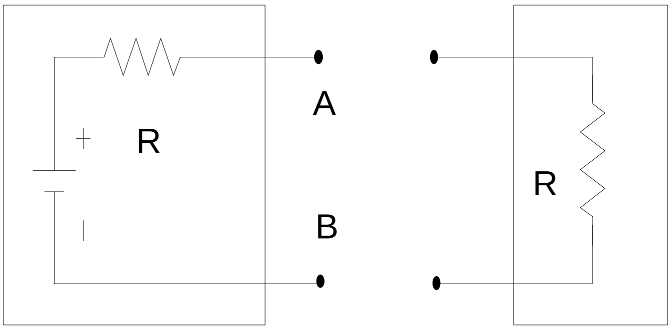


Figura 1-a

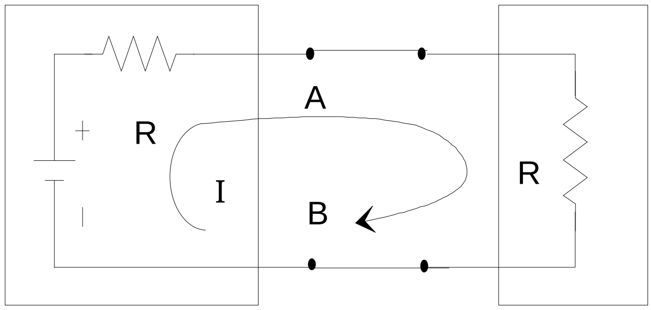


Figura 1-b

En la figura 1-a se cumple **$(V_A - V_B) = \varepsilon$** porque del generador no sale corriente.

En la figura 1-b se cumple $\varepsilon = IR_{TH} + IR_E$; $\mathbf{(V_A - V_B)'} = IR_E = \varepsilon - IR_{TH} = \mathbf{(V_A - V_B) - IR_{TH}}$

1.4 Conductores de segunda especie: electrolitos .

Se denominan conductores de segunda especie los conductores en los cuales el paso de corriente va acompañado de transporte de materia, en otras palabras, la carga eléctrica es transportada por la materia. En los conductores de primera especie (los metales) la carga eléctrica es transportada por electrones que se consideran sin masa. Un conductor típico de segunda especie lo constituye una disolución electrolítica. En ella se introducen dos conductores metálicos conectados a los bornes de un generador. Entonces los iones presentes en la disolución se mueven hacia los conductores metálicos: los aniones (cargados negativamente) se moverán hacia el ánodo (polo positivo) y los cationes (cargados positivamente) se moverán hacia el cátodo (polo negativo). Puesto que los iones son átomos ionizados, poseen masa la cual se mueve con el propio ión.

Las disoluciones electrolíticas se comportan como conductores lineales (óhmicos). cumplen la ley de Ohm dada por la expresión (1.4). La densidad de corriente **J** se puede expresar en función del número de cargas móviles y de su velocidad: supongamos un volumen cilíndrico de sección **S** y altura **dl** que contendrá un número **dN** de partículas cargadas con carga **q** y velocidad **v=dl/dt** cada una. La intensidad de corriente que atraviesa la superficie **S** viene dada por (1.1).

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{qdN}{dl/v} = \frac{vqdN}{dl} \qquad (1.18)$$

y la densidad de corriente **J** vendrá dada por (1.2)

$$J = \frac{I}{S} = \frac{vqdN}{Sdl} = \frac{vqdN}{dV} = nqv \qquad (1.19)$$

donde **n=dN/dV** es el número de partículas cargadas por unidad de volumen.

Para aplicar la anterior expresión al caso de disoluciones electrolíticas recordemos que en ella existen tanto cargas positivas como negativas, luego habrá dos densidades de corriente: la debida a los cationes (con carga positiva) y la debida a los aniones (con carga negativa).

$$J = J_+ + J_- = n_+ \ q_+ \ v_+ \ + n_- q_- \ v_- \qquad (1.20)$$

Los dos sumando de (1.20) tienen el mismo signo: la carga del catión es positiva y su velocidad se considera positiva y aunque la carga del anión sea negativa también es negativa su velocidad (va en sentido contrario al la del catión) por tanto consideraremos que todas las cantidades que aparecen en (1.20) tienen signo positivo.

Aplicaremos la expresión (1.20) al caso de un electrolito de fórmula genérica $A_{\mu-} C_{\mu+}$ que se disocia parcialmente en la forma

$$A_{\mu-}C_{\mu+} \qquad \mu_- A \ + \ \mu_+ C \qquad (1.21)$$

La carga del cation será $\mathbf{q_+ = Z_+ e}$, y la carga del anión será $\mathbf{q_- = Z_- e}$, donde **e** es la carga del electrón tomada en valor absoluto. Si partimos de una concentración **c** moles/litro de electrolito, aparecerán $\boldsymbol{\mu_+ c\alpha}$ moles/litro de cationes y $\boldsymbol{\mu_- c\alpha}$ moles/litro de aniones. Multiplicando la concentración de cada ión por el número de Avogadro tendremos el número de iones por unidad de volumen:

$$n_+ = \mu_+ \ c\alpha Na \quad ; \quad n_- = \mu_- \ c\alpha Na \qquad (1.22)$$

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la densidad de corriente del electrolito será

$$J = \mu_+ \ c\alpha NaZ_+ \ ev \ + \ \mu_- \ c\alpha NaZ_- ev \qquad (1.23)$$

y puesto que la disolución debe permanecer neutra (la carga total debe ser cero) se deberá cumplir que $\boldsymbol{\mu_+ Z_+ = \mu_- Z_-}$ con lo cual la expresión final para **J** será

$$J = c\alpha Nae\mu_+ \ Z_+ \ (v_+ \ + v_-) \qquad (1.24)$$

y la conductividad de la disolución será

$$\sigma = c\alpha N a e \mu_+ Z_+ (u_+ + u_-) \quad (1.25)$$

donde $u_+ = v_+ / E$ y $u_- = v_- / E$ son las denominadas movilidades de los iones respectivos. Observemos que en (1.24) aparecen dos sumandos. Podemos definir también las conductividades de cada ión como:

$$\sigma_+ = c\alpha N a e \mu_+ Z_+ u_+ \qquad \sigma_- = c\alpha N a e \mu_- Z_- u_- \quad (1.26)$$

Se define la conductividad molar como la conductividad dividida por la concentración molar:

$$\Delta = \sigma / M \quad (1.27)$$

Esta definición se puede aplicar tanto a la disolución como a cada uno de los iones. Para el caso de la disolución, la conductividad molar se obtendrá dividiendo (1.24) por **c** (concentración en moles/litro)

$$\Delta = \alpha N a e \mu_+ Z_+ (u_+ + u_-) \quad (1.28)$$

Para los iones, se dividirá la conductividad de los cationes por $\boldsymbol{c\alpha\mu_+}$ (concentración molar de loa cationes) y la de los aniones por $\boldsymbol{c\alpha\mu_-}$ (concentración molar de los aniones).

$$\Delta_+ = N a e Z_+ u_+ \qquad \Delta_- = N a e Z_- u_- \quad (1.29)$$

Sustituyendo (1.28) en (1.27) se tendrá

$$\Delta = \alpha(\mu_+ \Delta_+ + \mu_- \Delta_-) \quad (1.30)$$

y si hacemos que la concentración tienda a cero, con lo cual el coeficiente de disociación tenderá a uno, se llega a la expresión de la ley de migración independiente del los iones

$$\Delta = \mu_+ \Delta_+ + \mu_- \Delta_- \quad (1.31)$$

En la expresión de la conductividad molar de una disolución electrolitica no aparece explícitamente la concentración molar. Esto no quiere indicar que no depende de dicha concentración. En efecto, Kolrausch comprobó experimentalmente que la

conductividad molar de una disolución electrolitica depende de la concentración molar. Experimentando con muchas disoluciones distintas, Kolrausch obtuvo dos familias de curvas:

La curva (1) corresponde al caso de electrolitos fuertes y la curva (2) al caso de electrolitos débiles. En ambos casos la conductividad molar aumenta al disminuir la concentración como consecuencia de la mayor libertad de movimiento de los iones.

En los electrolitos débiles también ocurre un aumento del grado de disociación al disminuir la concentración por lo que aumenta la concentración de iones, y como consecuencia, la conductividad..

Para los electrolitos fuertes, Kolrausch encontró una expresión analítica muy aproximada que relaciona la conductividad molar con la molaridad para valores muy pequeños de esta última (concentraciones débiles):

$$\Delta = \Delta_O - A \ c \qquad (1\ .32)$$