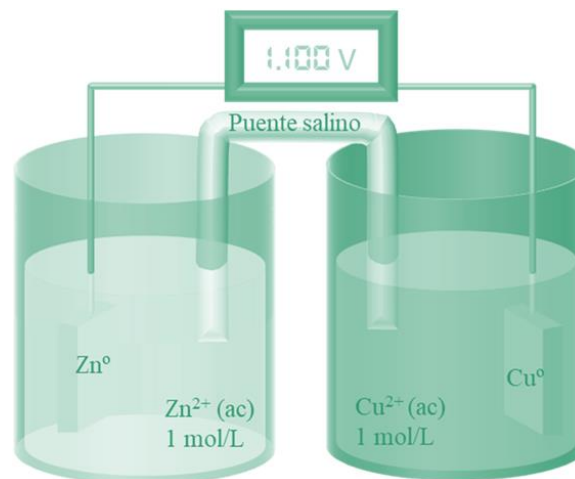




Conductimetría



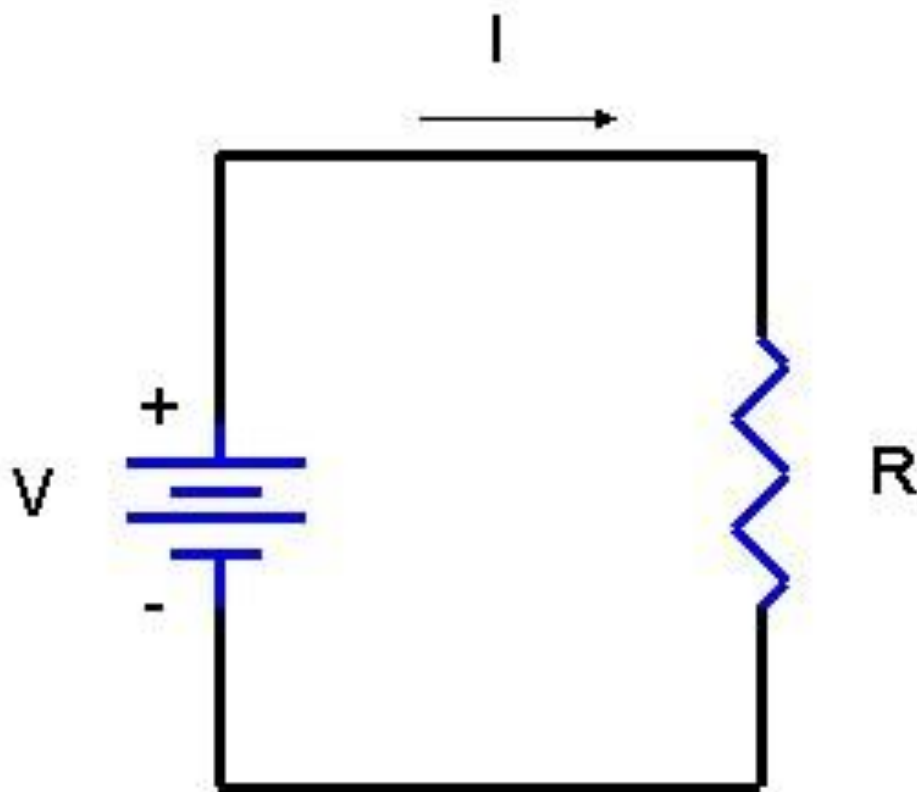
1612 QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I (MELEC-MEC)

PROFESOR: ZURISADAI PADILLA GÓMEZ

Retomando variables físicas

La ley de Ohm describe la relación entre diferencia de potencial, corriente y resistencia en un circuito sencillo.

$$V = iR$$



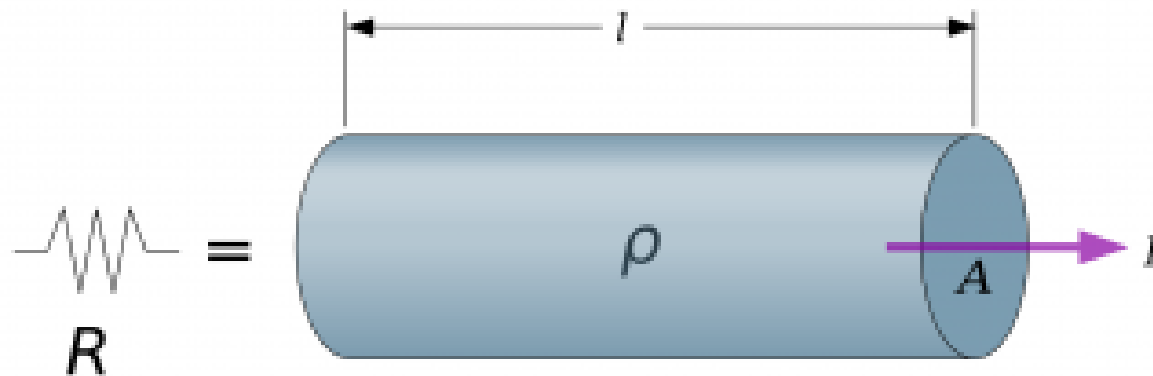
R es la resistencia, que se puede expresar como:

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

Retomando variables físicas

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

l y A son variables que dependen de la **geometría** del resistor.



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

Retomando variables físicas

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

ρ es la **resistividad**, que es una propiedad característica del **material** con el que se elabora el resistor.

Material	Resistividad a 23°C en ohmios - metro	Material	Resistividad a 23°C en ohmios - metro
Plata	1.59×10^{-8}	Nicromio	1.50×10^{-6}
Cobre	1.68×10^{-8}	Carbón	3.5×10^{-5}
Oro	2.20×10^{-8}	Germanio	4.6×10^{-1}
Aluminio	2.65×10^{-8}	Silicio	6.40×10^2
Tungsteno	5.6×10^{-8}	Piel humana	5.0×10^5 aprox.
Hierro	9.71×10^{-8}	Vidrio	10^{10} to 10^{14}
Acero	7.2×10^{-7}	Hule	10^{13} aprox.
Platino	1.1×10^{-7}	Sulfuro	10^{15}
Plomo	2.2×10^{-7}	Cuarzo	7.5×10^{17}

Retomando variables físicas

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

Otra manera de expresar esta variable física es por medio de su inverso, la **conductancia** (L o G):

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

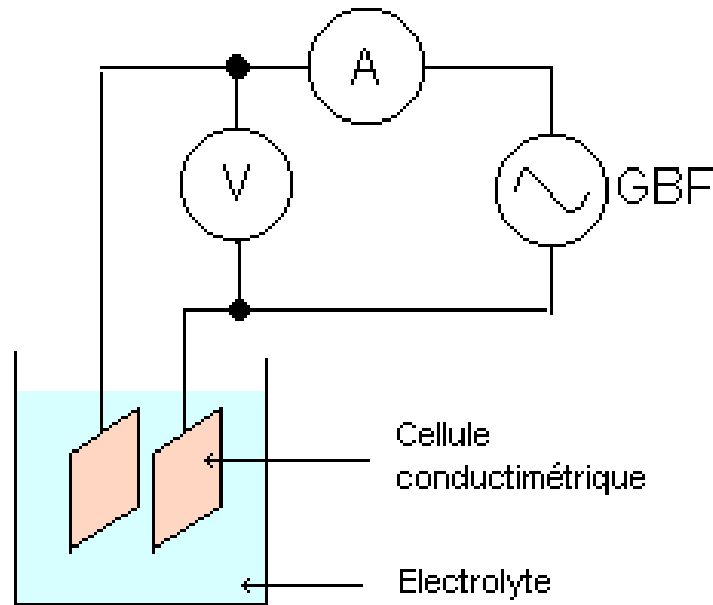
Donde κ es la **conductancia** (específica) y resulta ser el inverso de la resistividad:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Conductividad en disoluciones

¿Qué sucede si en lugar de un resistor metálico se conectan dos placas separadas y sumergidas en una disolución iónica?

Se sigue cumpliendo la ley de Ohm.

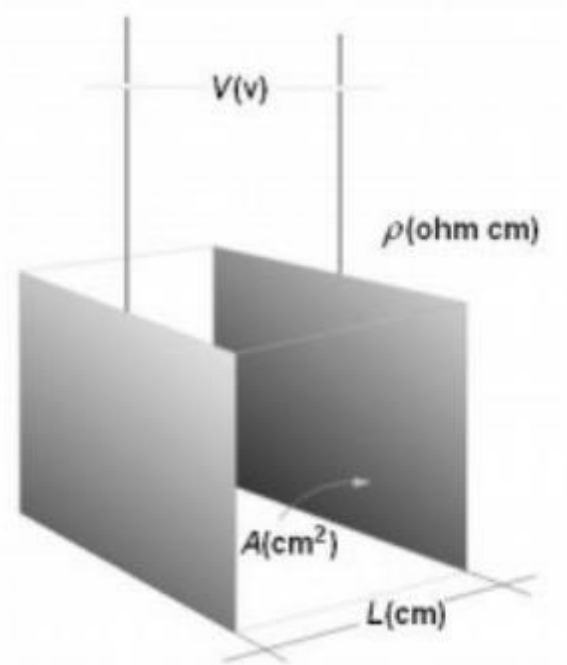


Ahora l y A dependen de la disposición de las placas ("electrodos").

ρ (y por tanto κ también) dependen de las propiedades de la **disolución**.

Conductividad en disoluciones

Para una geometría dada y definida se cumple lo siguiente:



$$L = \frac{\kappa}{k_{cel}}$$

Donde:

$$k_{cel} = \frac{A}{l}$$

Es la **constante de celda**.

Conductividad en disoluciones

Ahora bien, la conductividad, κ , depende de las propiedades de la disolución **iónica**:

- ❑ Concentración de los iones
- ❑ Carga de los iones
- ❑ Tamaño de los iones
- ❑ Movilidad de los iones

C_i

λ_i

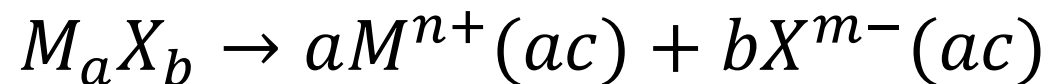
Conductividad molar iónica

Por tanto, la conductividad específica se expresa como:

$$\kappa = \sum_i C_i \lambda_i$$

Conductividad en disoluciones

Para un electrolito **verdadero** o **fuerte**:



La conductividad molar sería:

$$\kappa = \sum_i C_i \lambda_i = C_{M^{n+}} \lambda_{M^{n+}} + C_{X^{m-}} \lambda_{X^{m-}}$$

$$\kappa = aC_{M_aX_b} \lambda_{M^{n+}} + bC_{M_aX_b} \lambda_{X^{m-}}$$

$$\kappa_{M_aX_b} = C_{M_aX_b} (a\lambda_{M^{n+}}) + C_{M_aX_b} (b\lambda_{X^{m-}})$$

Conductividad en disoluciones

$$\kappa_{M_aX_b} = C_{M_aX_b} (a\lambda_{M^{n+}}) + C_{M_aX_b} (b\lambda_{X^{m-}})$$

$$\kappa_{M_aX_b} = C_{M_aX_b} \Lambda_{M_aX_b}$$

En donde:

$\Lambda_{M_aX_b}$ es la conductividad molar del electrolito M_aX_b

$C_{M_aX_b}$ es la concentración *formal* del electrolito M_aX_b

Ley de Kohlrausch

Kohlrausch observó que la conductividad molar de un electrolito (y por supuesto, la iónica) disminuían al aumentar la concentración.

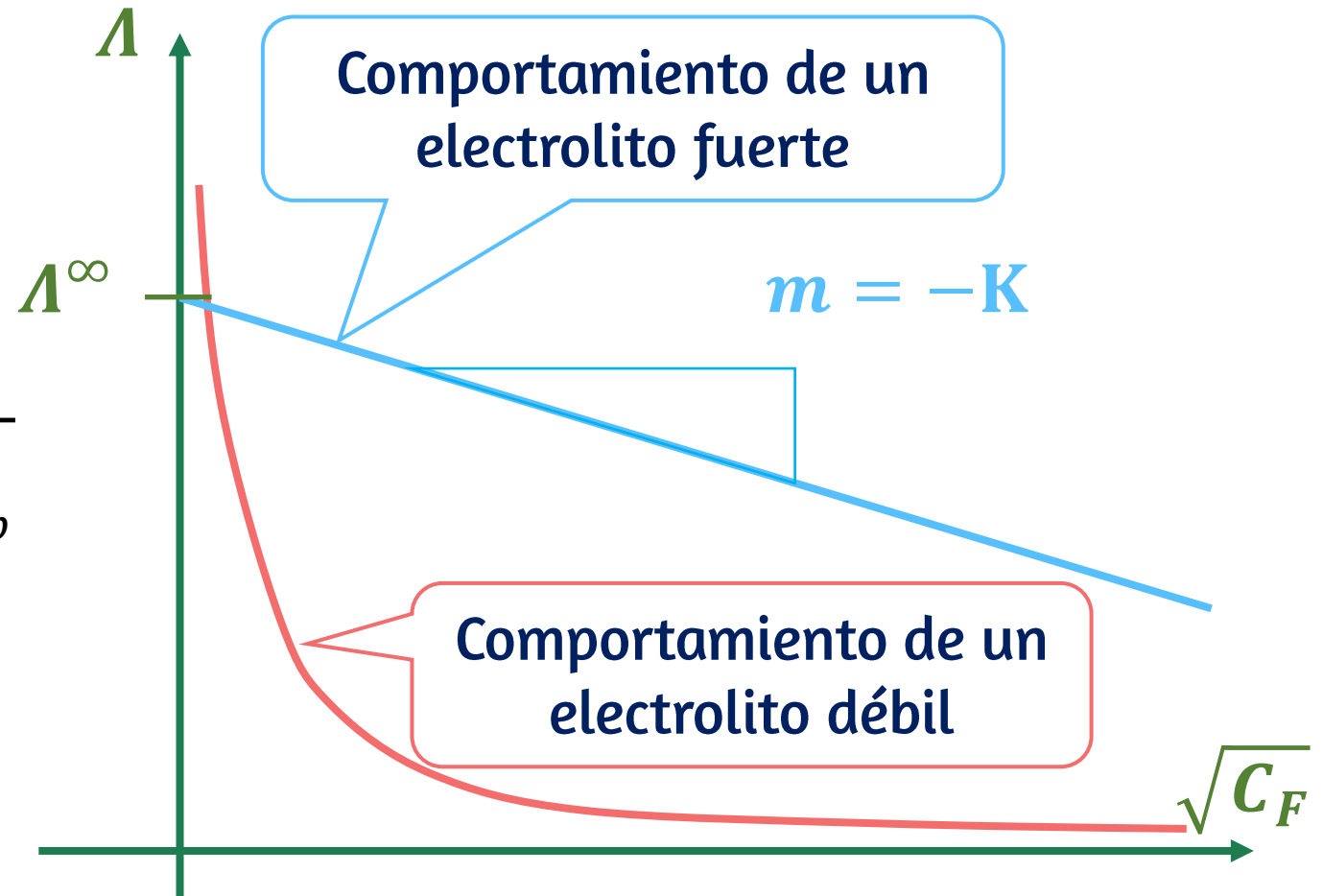
$$\Lambda_{M_aX_b} = \Lambda^{\infty}_{M_aX_b} - K \sqrt{C_{M_aX_b}}$$

$\Lambda^{\infty}_{M_aX_b}$ es la conductividad molar límite del electrolito (a dilución infinita)

K se denomina constante de Kohlrausch.

Ley de Kohlrausch

$$\Lambda_{M_aX_b} = \Lambda^{\infty}_{M_aX_b} - K \sqrt{C_{M_aX_b}}$$



Ley de Kohlrausch

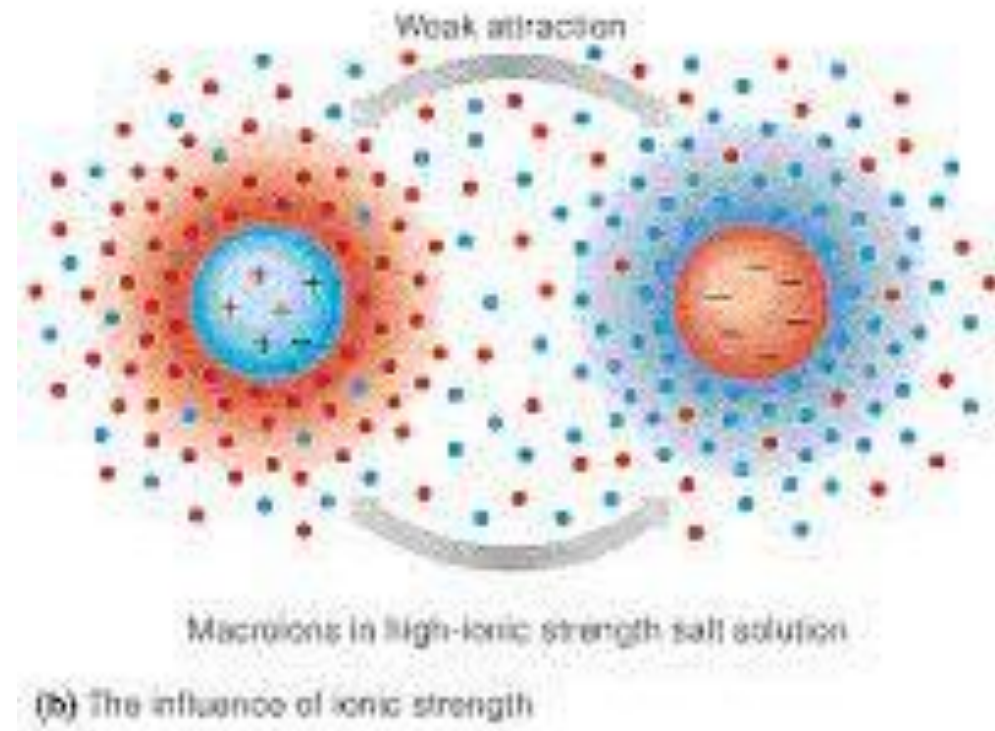
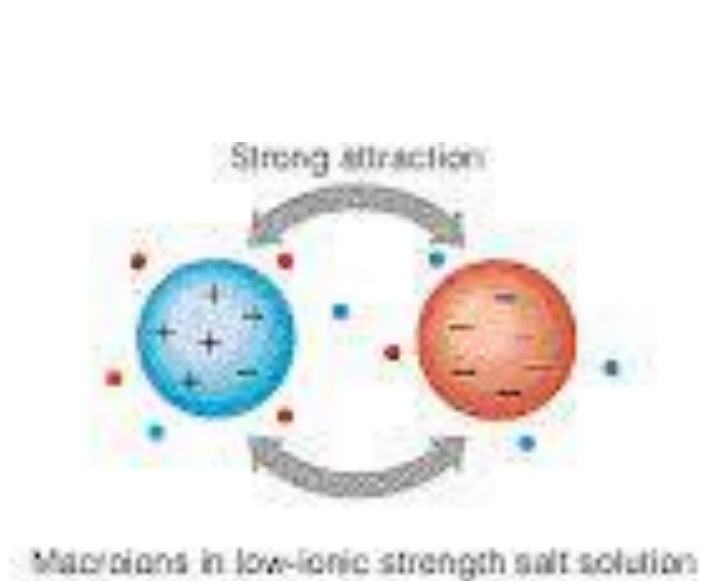
¿Cuál es el significado de $\Lambda^\infty_{M_aX_b}$?

Es la conductividad que presentaría la disolución si solamente estuviera un solo catión o anión, o equivalente del electrolito en toda la disolución.

En tal estado los iones están *totalmente libres* de interacciones electrostáticas con otros iones.

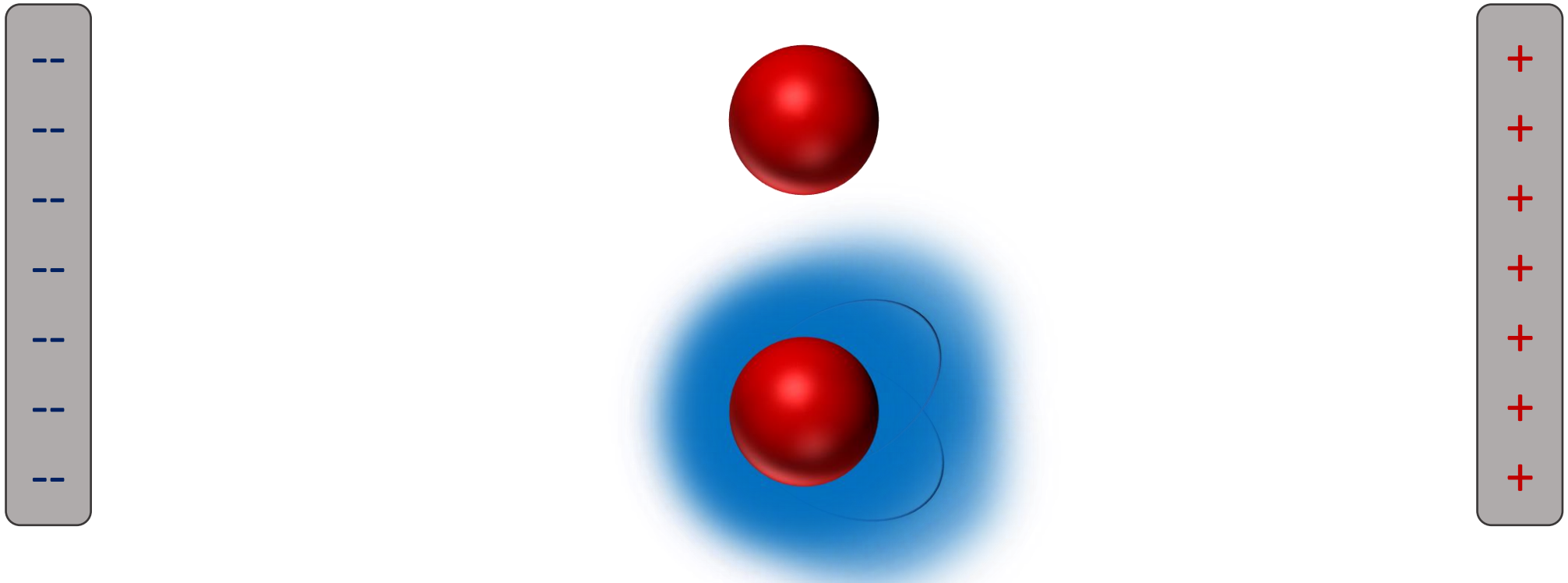
Ley de Kohlrausch

Cuando la concentración de los iones aumenta, éstos comienzan a tener interacciones mediante **atmósferas iónicas**.



Ley de Kohlrausch

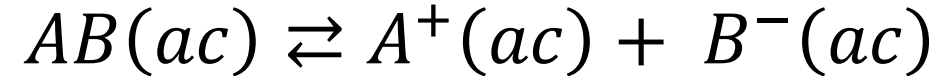
Las atmósferas iónicas *dificultan* el movimiento del ion central, dado que se mueven en sentido contrario una vez impuesto el potencial eléctrico.



Ley de dilución de Ostwald

Para un electrolito **potencial** o **débil**:

Se tiene una constante de equilibrio:



$$K_{dis} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C_f \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$K_{dis} - \alpha K_{dis} = C_f \alpha^2 \quad \Rightarrow \quad K_{dis} = \alpha K_{dis} + C_f \alpha^2$$

Ley de dilución de Ostwald

El grado de disociación, α , lo define en términos de conductividad como.

$$\alpha = \frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_{AB}^{\infty}}$$

Sustituyendo en $K_{dis} = \alpha K_{dis} + C_f \alpha^2$ resulta:

$$K_{dis} = \frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_{AB}^{\infty}} K_{dis} + C_f \left(\frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_{AB}^{\infty}} \right)^2$$

Ley de dilución de Ostwald

$$K_{dis} = \frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_{AB}^{\infty}} K_{dis} + C_f \left(\frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_{AB}^{\infty}} \right)^2$$

Dividiendo toda la expresión entre K_{dis} y Λ_{AB} , resulta:

$$\frac{1}{\Lambda_{AB}} = \frac{1}{\Lambda_{AB}^{\infty}} + \frac{C_f \Lambda_{AB}}{K_{dis} \Lambda_{AB}^{\infty 2}}$$

Ley de dilución de Ostwald

$$\frac{1}{\Lambda_{AB}} = \frac{1}{\Lambda^{\infty}_{AB}} + \frac{C_f \Lambda_{AB}}{K_{dis} \Lambda^{\infty}_{AB}{}^2}$$

