

# Conductimetría II: Electrolitos fuertes y débiles

## 1.- Comportamiento de los electrolitos fuertes. Ley de Kohlrausch.

Un electrolito fuerte o verdadero es aquel que se disocia totalmente en un disolvente.



Se sabe que la conductividad molar para el electrolito es:

$$\Lambda = a\lambda_{M^{m+}} + b\lambda_{X^{x-}}$$

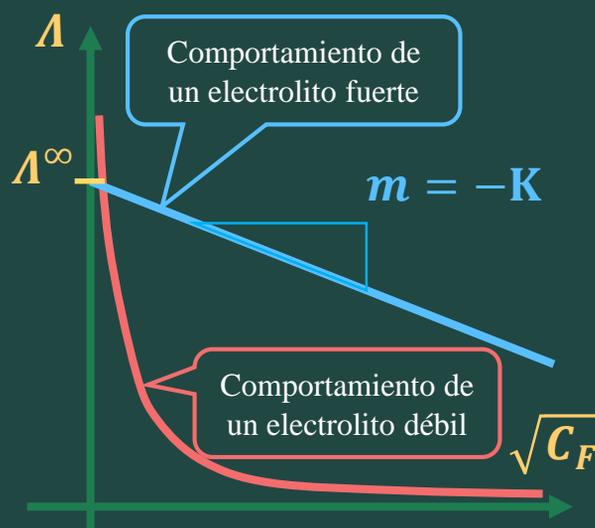
La ley de Kohlrausch establece que la conductividad molar,  $\Lambda$ , de los electrolitos fuertes depende de la raíz cuadrada de la concentración formal,  $C_F$ , del electrolito, tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - K\sqrt{C_F}$$

En donde:

$\Lambda^\infty$  es la conductividad molar límite del electrolito.

$K$  es la constante de Kohlrausch.



Como se observa, al realizar el ajuste lineal de valores  $\Lambda$  de en función de  $\sqrt{C_F}$  se puede obtener la conductividad molar límite (ordenada al origen) y la constante de Kohlrausch (pendiente).

El valor  $\Lambda^\infty$  también se conoce como conductividad molar a dilución infinita (de ahí el superíndice). Esto es porque es la conductividad que el electrolito tendría cuando la concentración prácticamente fuera 0 mol/L. De manera más precisa, se trata de la conductividad molar cuando solamente hay una fórmula de compuesto disuelta.

La conductividad molar límite resulta de la suma de las conductividades molares iónicas límite,  $\lambda_i^\infty$ .

$$\Lambda^\infty = a\lambda_{M^{m+}}^\infty + b\lambda_{X^{x-}}^\infty$$

# Conductimetría II: Electrolitos fuertes y débiles

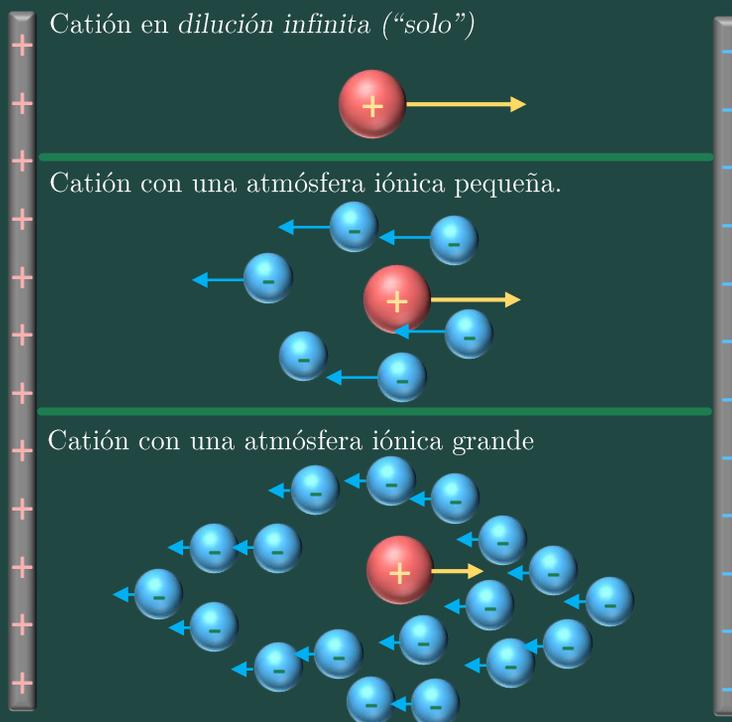
## 2.- Influencia de la atmósfera iónica.

La ley de Kohlrausch muestra que el aumento de la concentración del electrolito disminuye la conductividad molar del electrolito. ¿A qué se debe esto?

Cuando un ion (por ejemplo un catión) se encuentra “solo” en el disolvente se mueve con la libertad que el disolvente le permite.

Al augmentar la concentración de electrolito, cada vez hay más aniones que interactúan con el catión, formando una atmósfera iónica alrededor, la cual dificulta el movimiento del catión, puesto que se mueve en dirección contraria.

Entre más grande sea la atmósfera iónica, el catión tendrá mayor dificultad para moverse. Esto se reflejará en una disminución de la conductividad molar iónica.



## 3.- Comportamiento de los electrolitos débiles. Grado de disociación y ecuación de Arrhenius.

Los electrolitos débiles o potenciales son aquellos que no se disocian por completo en disolución acuosa. Ejemplos sencillos son los ácidos débiles y algunos complejos, a los cuales se les asocia una constante de equilibrio,  $K$ .



Al conocer el valor de la constante de equilibrio se puede calcular el grado de disociación,  $\alpha$ , el cual está relacionado con la conductividad molar del electrolito, de acuerdo con la ecuación propuesta por Arrhenius:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}$$

# Conductimetría II: Electrolitos fuertes y débiles

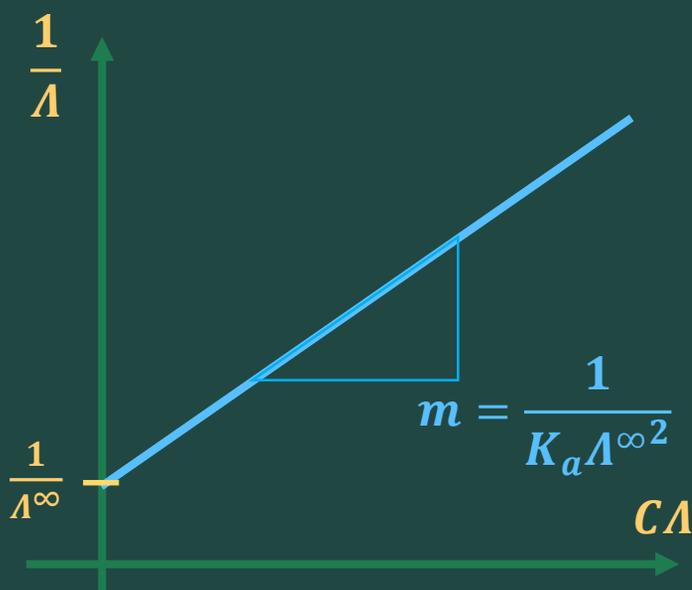
## 4.- Ley de dilución de Ostwald.

Al expresar la constante  $K_a$  con los valores de las concentraciones al equilibrio se puede llegar a la siguiente expresión, que involucra el grado de disociación:

$$\alpha^2 C_0 + \alpha K_a - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}$$

Al sustituir la expresión de Arrhenius en la ecuación anterior, y después de unos “arreglos”, se obtiene la siguiente igualdad, conocida como la ley de dilución de Ostwald.



$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{C\Lambda}{K_a \Lambda^{\infty 2}}$$

Se puede hacer un ajuste lineal de valores de  $\frac{1}{\Lambda}$  como función del producto  $C\Lambda$ . Así se podría estimar la conductividad molar límite (de la ordenada al origen) y la constante de equilibrio (de la pendiente)

Una vez desarrollado el trabajo de Arrhenius y Ostwald se procuró ajustar los valores de conductividad obtenidos para todos los electrolitos. Sin embargo, se pudo observar que un gran conjunto de ellos no se ajustan a esta ley, dado que se tratan de electrolitos fuertes.

El hecho que la conductividad molar de electrolitos débiles decaiga de forma abrupta al aumentar la concentración se debe a que el grado de disociación decrece de manera muy considerable a concentraciones altas. Sin embargo, a concentraciones muy bajas (tendiendo a dilución infinita) los electrolitos débiles llegan a comportarse como fuertes.