52 Ph

Aplicaciones de la medida de la conductibilidad eléctrica a la quimica analítica

por

MARIA MERCEDES RODRIGUEZ REGO

La conductibilidad eléctrica de la disolución de un electrolito depende de su concentración y de la naturaleza del electrolito disuelto. Toda variación de composición se traduce por una variación de la conductibilidad, de donde resulta la posibilidad de determinar la cantidad de electrolito disuelto mediante la medida de esta propiedad. También puede servir esta medida para seguir las variaciones de composición que sufre una disolución bajo la acción de un reactivo determinado que, al efecto, se le agrega por porciones sucesivas. Sobre esta base, se puede utilizar la conductibilidad para seguir las reacciones de neutralización, de doble descomposición, de precipitación, de oxidaciónreducción, etc.

En el terreno cuantitativo de la química física, la medida de la conductibilidad permite determinar el grado de disociación y, por lo tanto, la constante de disociación electrolítica de los electrolitos, el grado de hidrólisis, la poliacidez de los ácidos orgánicos, etc.

CONDUCTORES DE PRIMERA Y DE SEGUNDA CLASE

Los cuerpos conductores de la electricidad se dividen en conductores de primera clase y de segunda clase. Pertenecen a la primera categoría los conductores en los cuales la energía eléctrica se transforma integramente en energía calorífica, de acuerdo con la ley de Joule, cuyo enunciado es el siguiente: La potencia que se desarrolla bajo forma de calor entre dos puntos de un circuito, es igual al pro-

ducto de la resistencia que existe entre ellos, por el cuadrado de la intensidad.

Representando por e la diferencia de potencial entre los bornes de un receptor (lámpara eléctrica, por ej.); por r la resistencia, y por i la intensidad de la corriente, se tiene, de acuerdo con la ley precitada:

e i = r i
$$^2 \times 0.24$$
 cal.

de donde:

$$r = \frac{e}{i} \tag{1}$$

Esta expresión corresponde a la ley de Ohm, la que establece que la diferencia de potencial entre dos puntos cualesquiera de un receptor de la primera clase, es decir, de un receptor constituido exclusivamente por resistencias óhmicas, es igual al producto de la resistencia por la intensidad de la corriente.

Los receptores en los cuales parte de la energía eléctrica se transforma en energía mecánica, química o cualquier otra forma de energía fuera de la calorífica, pertenecen a los conductores de segunda clase. Como consecuencia de la aparición de esta nueva energía, se desarrolla en estos conductores, una fuerza electro motriz de sentido contrario a la del generador, que se denomina fuerza electro motriz inversa o fuerza contra electromotriz y que se representa por la letra griega épsilon, e, en los receptores químicos, y por E', en los mecánicos.

Según el principio de conservación de la energía, la potencia eléctrica total suministrada al receptor, es igual a la suma de la potencia mecánica o química que en él se desarrolla y de la potencia perdida en el mismo bajo forma de calor. Siendo e la diferencia de potencial entre los bornes del receptor; r la resistencia del mismo; i la intensidad de la corriente, se tiene, de acuerdo con lo que precede,

$$e i = \varepsilon i + r i^2 \qquad (2)$$

para los receptores químicos, y

$$e i = E' i + r i^2$$
 (3)

para los receptores mecánicos.

De las ecuaciones (2) y (3), resulta:

$$r = \frac{e - \varepsilon}{i} \tag{4}$$

en el primer caso, y en el segundo:

$$r = \frac{e - E'}{i} \tag{5}$$

Las expresiones (4) y (5) sólo se igualan a la (1) cuando los valores de las fuerzas contra electromotrices, ε o E', son nulos. Por consiguiente, para hallar la resistencia de un receptor de segunda clase no se puede aplicar la ley de Ohm en la forma sencilla que traduce la expresión (1).

Determinación de la resistividad de los conductores de primera clase. Puente de Wheatstone.

Se denomina resistencia específica, resistibilidad específica o, simplemente, resistividad, la resistencia de un conductor de 1 cm. de longitud y de 1 cm.² de sección.

La resistencia de un conductor es proporcional a su resistividad, la que se representa por la letra griega rho, P, (*) y a su longitud, l, e inversamente proporcional a su sección, s. Se tiene, pues:

$$R = P \frac{1_{cm.}}{s_{cm}^2}$$

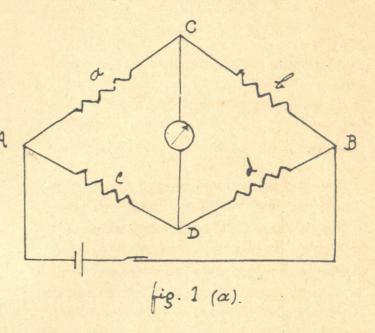
(*) La letra "P" representa la letra griega "rho".

de donde:

$$P = R \frac{s cm^2}{1 cm}.$$
 (6)

El valor inverso de la resistencia eléctrica se denomina conductancia, y el valor inverso de la resistividad se denomina conductibilidad específica o conductividad, la que se representa por la letra griega kappa, K (**).

La resistencia de los conductores de la primera clase se determina fácilmente por medio del puente de Wheatstone, cuya teoría exponemos a continuación.



Las expresiones (4) y (5) sólo se igualan a la (1) cuando los valores de las fuerzas contra electromotrices, e o E', son nulos. Por consiguiente, para hallar la resistencia de un receptor de segunda clase no se puede aplicar la ley de Ohm en la forma sencilla que traduce la expresión (1).

Supongamos un circuito, fig. 1 (a), constituido esencialmente por un generador de corriente, dos resistencias derivadas en los puntos A y B, y un galvanómetro, G, intercalado entre dos puntos C y D, de estas resistencias derivadas, de tal modo que por la línea del galvanómetro no haya pasaje alguno de corriente.

^(**) La letra "K" rep. la letra griega "kappa".

Si llamamos P₁ y P₂ a los potenciales correspondientes a los puntos C y D, respectivamente, en ese momento, se tendrá evidentemente que P₁ = P₂, lo que significa que la caída de potencial entre A y C es igual a la caída de potencial entre A y D. Siendo I la intensidad de la corriente principal, i₁ e i₂ las intensidades en cada una de las derivaciones; y siendo a, b, c, y d, las resistencias comprendidas, respectivamente, entre los puntos A - C, C - B, A - D, y D - B, se tendrá, de acuerdo con la ley de Ohm:

$$a i_1 = c i_2$$

 $b i_1 = d i_2$

Dividiendo ordenadamente ambas igualdades, se tiene:

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$$

De esta proporción resulta que conociendo tres de las cuatro resistencias, se puede calcular fácilmente la cuarta.

En la práctica, para medir una resistencia se arma el puente en forma de poder incluir la resistencia a determinar en la parte "a" del puente, y de poder colocar en la parte "b", una caja de resistencias de precisión, mediante la cual se hace posible dar a esta rama del puente, la resistencia, R, que convenga, y a más, reemplazando las resistencias "c" y "d" por un hilo tendido, de un metro de longitud, provisto de una corredera que permita establecer la derivación eléctrica en cualquier punto a lo largo del hilo. Si este hilo es homogéneo en diámetro y composición, se podrán expresar las resistencias de las dos partes en que queda dividido por el contacto móvil, en función de las respectivas longitudes.

De este modo, si una vez colocadas la resistencia de medir, en "a", y una resistencia conveniente de la caja, en "b", se busca mediante el deslizamiento de la corredera el punto en que no pase corriente

por el galvanómetro, se tendrá la relación siguiente:

$$\frac{x}{R} = \frac{a}{1000 - a}$$

en la cual a y 1000 — a expresan la longitud, en milímetros, de cada una de las dos porciones en que se haya dividido el hilo del puente.

Y, de esta expresión, se saca para el valor de x:

$$x = R \frac{a}{1000 - a}$$

Una vez conocida la resistencia de un conductor cualquiera cuya longitud y diámetro se conocen, se puede calcular fácilmente, mediante la expresión (6), la resistencia específica del material con que está hecho. A continuación exponemos un ejemplo.

Determinación de la resistividad de un hilo de Constantan.

$$l = mto.$$
 $s = 0.000491$ cm².

Resistencia:

Lecturas del puente:

Valores corregidos:

Resistencia del hilo:

Término medio = 10.25.

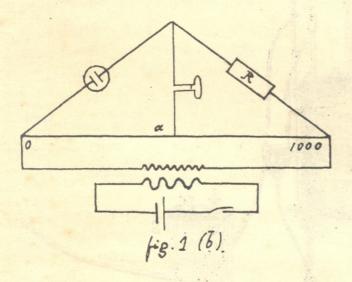
De donde:

$$P_{20^9} = 10.25 imes rac{0.0491}{1} = 0.505 ext{ mt./mm.}^2$$

Determinación de la conductividad de los electrólitos

La resistencia de los electrólitos no se puede determinar con la misma sencillez que la de los conductores metálicos, mediante el puente de Wheatstone, porque la corriente directa que en éste se emplea provoca la descomposición de los electrólitos, lo que trae como consecuencia la aparición de la fuerza electromotriz de polarización, de la cual ya hemos hablado, que falsea los resultados.

Se evita dicho inconveniente empleando una corriente alterna de alta frecuencia en lugar de la corriente directa, y utilizando un teléfono como aparato de cero, en lugar del galvanómetro, fig. 1 (b).



Este dispositivo es el llamado puente de Kohlrausch. Prácticamente, consta de las partes siguientes (fig. 2).

- a) un hilo de platino o de constantán, de un metro de largo, extendido sobre una regla graduada en milímetros, M;
- b) una caja de resistencias de precisión, W;
- c) Una vasija electrolítica cuyos electrodos están recubiertos, generalmente, de negro de platino, con el fin de debilitar los fenómenos de polarización, L;
- d) un teléfono de poca resistencia, T;
- e) un pequeño carrete para originar la corriente alterna, J;
- f) un generador de corriente, consistente por lo general en uno o dos acumuladores, S;
- g) un interruptor de corriente, A.

Como la conductancia de los electrólitos varía notablemente con la temperatura, debe colocarse la vasija electrolítica en un termóstato, Th, a fin de mantener constante la temperatura durante la medida.

Para determinar la resistencia de un electrólito con este dispositivo, se coloca en v la vasija electrolítica con el líquido a ensayar; se intercala en R una resistencia conveniente, perfectamente conocida, y luego se corre el contacto móvil, C, a lo largo del hilo del puente. hasta que el sonido del teléfono, muy semejante al zumbido de un mosquito, adquiera un mínimo de intensidad.

En este momento se cumple, de acuerdo con la teoría del puente, la relación:

$$\frac{x}{R} = \frac{a}{1000 - a}$$

y, por lo tanto:

$$x = R \frac{a}{1000 - a}$$

El valor de x representa la resistencia eléctrica del líquido contenido en la vasija.

La resistividad viene dada, como ya se ha dicho, por la expresión:

$$P = R - \frac{s}{1} \tag{7}$$

En la práctica resulta imposible determinar con precisión los valores "s" y "l" y por lo tanto no se puede aplicar la expresión (7). Pero como para cada vasija electrolítica la relación l/s tiene un valor constante, siempre que no varíe la separación entre los electrodos, que no se modifique la superficie de los mismos, y que se llene la vasija hasta un mismo nivel en todas las determinaciones, es posible calcular el valor de "P" determinando perfectamente el valor de esa constante.

Representando por "C" dicha relación, se tiene para el valor de la resistividad:

$$P = \frac{R}{C}$$

y, siendo la conductividad la inversa de la resistividad, se tiene también:

$$K = \frac{C}{R}$$

de resistencia de la vasija electrolítica". La constante C se denomina "capacidad tencia, R, que ofrece en ella un electrólito cuya resistividad, P, se conozca.

A este efecto se utilizan corrientemente disoluciones de cloruro de potasio de distinta normalidad, cuyas conductividades a distintas temperaturas se pueden hallar en las tablas de constantes.

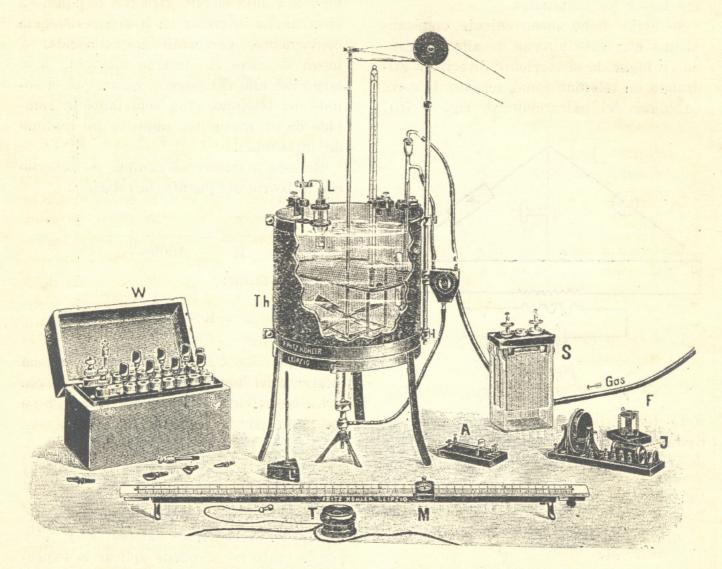


Fig. 2

Determinación de la capacidad de resistencia de la vasija electrolítica

De las dos últimas expresiones se deduce que:

$$C = \frac{R}{P} = R.K$$

De donde resulta que se puede obtener experimentalmente la capacidad de resistencia de la vasija determinando la resis-

Experiencias:

1.º Empleando una disolución de cloruro de potasio 0.02 N, para la cual se tiene: $K_{25}^{\circ} = 0.002768$.

Datos experimentales:

Resistencias	30	40	50
Lecturas del			
puente	580	508	453
Lecturas corre-			
gidas	584.9	513.3	458.2

Resistencia de

la vasija . . 42.27 42.18 42.28

Término medio = 42.24 ohmios.

Y, para la capacidad de resistencia de la vasija, se tiene:

$$C = R.K = 42.24 \times 0.002768 = 0.1169.$$

2.º Empleando una disolución de cloruro de potasio 0.01 N, para la cual
se tiene: K₂₅° = 0.001413.

Datos experimentales:

Resistencias	70	75	. 80
Lecturas del puente		520	504
Lecturas corregidas		525.3	509.4
Resistencia de la vasija	82.90	83.02	83.06*
Término 1	medio =	82.99.	

Y, para la capacidad de resistencia de la vasija, se tiene:

$$C = R.K = 82.99 \times 0.001413 = 0.11735$$

Y, como término medio de los dos valores obtenidos, se tiene:

$$C = 0.11712.$$

Determinación de la conductividad de una disolución N/1024 de ácido acético

Como ejemplo de aplicación de determinación de la conductividad de un electrolito, expondremos el referente a una disolución 1/1024 N de ácido acético.

Como término medio de la resistencia de la vasija se obtuvo: r = 2370.0 ohmios. De donde:

$$K_{25}^{\circ} = \frac{C}{R} = \frac{0.11712}{2370.0} = 4.94 \times 10^{-5}$$

Como se trata de una conductividad pequeña el valor hallado debe corregirse del error que resulta por las impurezas del agua empleada para disolver el ácido acético.

La conductividad del agua era

$$K = 1.2 \times 10^{-6}$$

En los casos ordinarios, para corregir dicho valor basta restar la conductividad del agua de la conductividad hallada. Se tiene, pues, para la conductividad corregida de la disolución de ácido acético 1/1024 N,

$$m K_{25^0} = 4.94 imes 10^{-5} - 1.2 imes 10^{-6} = 4.82 imes 10^{-5}.$$

CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE

El sentido de la variación que experimenta la conductividad, K, de las disoluciones de los electrolitos por efecto de la dilución, no puede preveerse en todos los casos. En efecto, por una parte, disminuye con la disolución, como consecuencia de la disminución de la concentración del electrólito y, por otra parte, aumenta con la dilución como consecuencia del aumento de grado de disociación del electrólito.

Los inconvenientes que surgen de esta doble influencia de la dilución se subsanan refiriendo la conductividad de las disoluciones a una unidad de peso, el peso equivalente, por ejemplo, en lugar de referirlas a la unidad de volumen. En este caso, resulta evidente que la conductividad de las disoluciones de los electrólitos debe aumentar con la dilución, puesto que con ésta aumenta su grado de disociación.

La conductividad referida al peso equivalente se denomina conductividad equivalente.

Generalmente se la representa por la letra griega mayúscula lambda, Λ, afectada de un índice, v, que expresa el volumen en litros en que se halla disuelto un equivalente - gramo de substancia.

Prácticamente se le obtiene dividiendo la conductividad, K, por la concentración expresada en equivalentes y referida al centímetro cúbico o, lo que es lo mismo, multiplicando dicha conductividad por el volumen en que se halla contenido un equivalente del electrolito.

Representando por la letra griega eta, n, (*) la fracción de equivalente contenida en un centímetro cúbico, la conductividad equivalente, Λ, viene dada por la expresión:

$$\Lambda_{v} = \frac{K}{n}$$

o, lo que es lo mismo:

$$\Delta_{\rm v} = {\rm K.f}$$

en la que la letra griega fi, f (**) representa el volumen equivalente en centímetros cúbicos.

Según la teoría de Arrhenius, la conductividad equivalente debe aumentar con el grado de disociación del electrólito y, como éste, a su vez, aumenta con la dilución, resulta que a medida que se hace mayor el volumen equivalente, manteniendo constante la temperatura, aumenta también el valor de la conductividad equivalente hasta el momento en que la disociación sea completa, que es cuando la conductividad equivalente alcanza su valor máximo. Esta conductividad equivalente límite se representa por Λ_Z

Cuando el electrolito es una sal, un ácido ó una base fuertes, la conductividad equivalente límite puede determinarse experimentalmente; pero no sucede lo mismo cuando se trata de ácidos o bases débiles porque la disociación completa sólo se logra a diluciones tan grandes que ya no es posible la determinación precisa de la conductividad.

En estos últimos casos el valor de la conductividad equivalente límite se calcula mediante la ley de Kohlrausch, que se anuncia así: la conductibilidad equivalente de un electrólito es una propiedad aditiva que depende de la naturaleza del anión y del catión.

Para una temperatura dada, la conductividad equivalente de una disolución cualquiera depende del número de iones existentes en la misma y de la velocidad con que se mueven, pero, a dilución infinita, como suponemos que la disociación es completa, se admite que depende solamente de la velocidad de transporte de los iones. Por consiguiente, según esta ley, la conductividad equivalente límite es igual a la suma de las conductividades del anión y del catión, las cuales se representan, respectivamente, por l, y l_c y sus valores, constantes para una temperatura dada, se encuentran en las tablas de constantes.

DETERMINACION DEL GRADO DE DISOCIACION

Se entiende por grado de disociación, , de un electrolito, la relación que existe entre el número de iones libres, N, existentes en la disolución, y el que existiría, N', si la disociación fuese completa. Se tiene, pues:

$$\alpha = \frac{N_{v}}{N_{\infty}} \tag{3}$$

en la que N_{\star} representa el número de iones que existe cuando el volumen molecual es v, y N_{∞} , el de los que existirían si la disociación fuese completa, lo que se produce a una dilución suficientemente grande.

Siendo los iones según la teoría de Arrhenius, los únicos vehículos de la corriente eléctrica, la conductividad de una solución debe ser proporcional al número de los iones libres existentes en la unidad de volumen. Los iones libres aumentan con la disociación y ésta aumenta con la dilución, de modo que la conductividad equivalente, que, como se sabe, se refiere al equivalente gramo de cada electrolito, debe aumentar con la dilución hasta alcanzar el límite correspondiente a la disociación completa.

Ahora bien, siendo las conductividades equivalentes, según esto, proporcionales

^(*) La letra "n" representa la letra griega "eta".

^(**) La letra "f" representa la letra griega "fi".

al número de los iones existentes, se ve que la relación entre estas conductividades y la que corresponde a una disociación completa, debe dar, para cada electrolito binario y cada dilución, la fracción de electrolito disociado.

Se tiene, pues, siendo Λ_{ν} , la conductividad equivalente a la dilución de V litros, $\gamma \Lambda_{\infty}$, la correspondiente a una dilución infinita:

$$\alpha = \frac{N_{v}}{N_{\infty}} = \frac{\Lambda_{v}}{\Lambda_{\infty}} \tag{4}$$

De modo que se puede determinar el grado de disociación de los electrolitos mediante la medida de la conductividad equivalente.

Como ejemplo de aplicación vamos a determinar el grado de disociación del ácido acético a la dilución: V = 1024.

La medida de la conductividad a 25°, de esta disolución de ácido acético dió

$$K = 4.82 \times 10^{-5}$$

De este dato se saca, según hemos visto,

$$\Lambda_{1024}={
m K.f}$$
 $=4.82 imes10^{-5} imes1024 imes10^{6}=49.35$ Siendo

$$\Delta_{\infty} = 1_{\text{H+}} + 1_{\text{CH}_{3}\text{COO}} = 349 + 40.8 = 389.8$$

se tiene:

$$\alpha = \frac{49.35}{389.8} = 0.1266$$

Determinación de la constante de disociación de los ácidos y de las bases débiles

Aplicando la ley de acción de masa activa a la disociación electrolítica de los ácidos y de las bases, se obtienen, respectivamente, las siguientes ecuaciones de equilibrio:

$$\frac{[A^{-}][H^{+}]}{[AH]} = K_{a} \qquad (5)$$

y

$$\frac{[B^+] [OH^+]}{[BOH]} = K_b$$
 (6)

en la que Ka y Kb son las constantes de disociación del ácido y de la base.

Para calcular los valores de Ka y Kb se necesita conocer las concentraciones iónicas resultantes de la disociación y la concentración del resto del ácido o de la base no disociados.

Como dichas concentraciones pueden expresarse en función del grado de disociación, el cual se halla, según hemos visto, mediante la expresión:

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

resulta que las constantes de disociación, Kay Kb pueden ser determinados por el procedimiento de la conductividad eléctrica.

Supongamos una molécula gramo de un electrolito binario débil, AH, disuelto en un volumen v. Expresando las concentraciones [H⁺], [A⁻] y [AH], en función del grado de disociación, se tiene:

$$[H^+] = [A^-] = \frac{\alpha}{v}$$

y

$$[AH] = \frac{1-\alpha}{v}$$

De donde:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$$

Y reemplazando ∝ por su valor en función de las conductividades, se tiene:

$$\frac{\Lambda^{*2}}{\Lambda_{\infty} (\Lambda_{\infty} - \Lambda^{*}) \nabla} = K$$

Así, por ejemplo, para el ácido acético resulta, según los datos ya expuestos:

Determinación de la solubilidad de las sustancias llamadas insolubles

La medida de la conductividad eléctrica permite determinar la solubilidad de las sustancias llamadas insolubles, si se admite, lo que prácticamente es cierto, dada la gran dilución a que se hallan, que las sustancias están completamente disociadas, y que la conductividad es sencillamente proporcional a la concentración de los iones existentes en la disolución.

Hemos visto que:

$$\Lambda v = \frac{K}{n}$$

Pero como se supone que la sustancia se halla completamente disociada, la conductibilidad equivalente obtenida, es aproximadamentet igual a la conductibilidad límite, A m

Y, por consiguiente, se tiene:

$$n = \frac{K}{-\Lambda_{\infty}} \, eq./cm.^3$$

A de transfer i park e salas Maria Mari

Control of the state of the sta

Siendo e el equivalente-gramo de la sustancia, la concentración en milgrs. por litro viene dada por la expresión:

$$C = K \times \frac{\epsilon \times 10^6}{\Lambda_{\infty}}$$

El factor
$$\dfrac{arepsilon imes 10^6}{\Lambda_{\infty}}$$
 es constante para

cada temperatura.

Así, por ejemplo, en la determinación de la solubilidad del cloruro de plata por este procedimiento se obtuvieron, a la temperatura de 18°, los resultados siguientes:

Conductividad:

$$K = 2.40 \times 10^{-6}$$

Conductividad del agua:

$$K = 1.16 \times 10^{-6}$$

Conductividad equivalente límite:

$$\Lambda_{\infty} = 1_{cl} - + 1_{Ag+}$$

$$= 64.3 + 65.5 = 119.8$$

peso equivalente del Cl Ag:

$$= 143.34$$

Solubilidad:

 $= 1.24 \times 1.197 = 1.48$ mlg./l.

A CONTRACTOR OF THE STATE OF TH

a series of the second of the second

attendation