

LA CONCENTRACION Y LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA
EN SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTROLITOS

Enrique Villarreal y Silvia Bello

Laboratorio de Radiación Electromagnética

Comisión Nacional de Energía Nuclear

(Recibido: 14 Febrero 1964)

RESUMEN

Este trabajo se refiere al desarrollo de una ecuación empírica que, aún cuando no es de alta precisión en sus resultados, permite calcular la conductividad equivalente de soluciones acuosas de electrolitos uni-univalentes, para concentraciones entre 0 y 0.1 M, bastando para ello con conocer el valor de la conductividad equivalente a dilución infinita. Esto establece una especial diferencia con las ecuaciones clásicas que, por lo menos requieren dos parámetros más para el mismo fin.

En virtud de la enorme importancia que tiene el comportamiento electroquímico de las soluciones de electrolitos en general y de los uni-univalentes en par-

particular, tanto en la Físicoquímica como en el Análisis Conductimétrico, desde hace varios años se han propuesto relaciones matemáticas entre la conductividad equivalente (Λ , expresada en ohm^{-1}) y la concentración nominal (c , expresada en molaridad), relaciones todas ellas basadas en la ley de Kohlrausch¹, lo que implica considerar a Λ como una función de \sqrt{c} , ya que la ecuación propuesta por el mismo autor así lo expresa:

$$\Lambda = \Lambda_0 - K \sqrt{c}$$

en la cual K es una constante y Λ_0 es la conductividad equivalente a dilución infinita.

Con el mismo carácter, aunque con mayores ventajas en la precisión de los resultados, Onsager² presentó una expresión muy semejante en la que K ya no es una constante sino una función de Λ_0 :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (a\Lambda_0 + b) \sqrt{c}$$

ecuación en la que $a = 0.2273$ y $b = 59.78$, para soluciones acuosas de electrolitos uni-univalentes a 25°C .

A continuación se exponen en forma comparativa los valores experimentales y los calculados con esta ecuación para la conductividad equivalente de soluciones de cloruro de potasio:

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de KCl a 25° C, según la ecuación de Onsager**

c	Λ_{exp}	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% de error
0.000	149.86	149.860	0.0	0.0
0.001	146.95	146.315	- 0.535	- 0.36
0.010	141.27	140.474	- 0.796	- 0.56
0.100	128.62	114.780	-13.840	-10.7

Posteriormente Shedlovsky⁴ presentó, como una extensión del trabajo de Onsager una ecuación semiempírica:

$$\frac{\Lambda + \sigma \sqrt{c}}{1 - \theta \sqrt{c}} = \Lambda_0 + Bc + Dc \log c - Ec^2$$

que para soluciones de cloruro de potasio con concentraciones de 0 a 0.12 M ofrece magníficos resultados, como puede observarse en la tabulación correspondiente a la ecuación propuesta:

$$\frac{\Lambda + 59.78 \sqrt{c}}{1 - 0.2273 \sqrt{c}} = 149.86 + 141.9c + 29.24c \log c - 180.6c^2$$

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de KCl a 25° C, según la ecuación de Shedlovsky**

c	Λ_{exp^3}	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% de error
0.000	149.86	149.86	0.0	0.0
0.001	146.93	146.95	0.02	0.01
0.010	141.32	141.36	0.04	0.02
0.100	128.90	128.94	0.04	0.03

Los valores obtenidos con la mencionada ecuación se mantienen dentro de un margen de error considerablemente bajo e indudablemente corresponden a los mejores valores obtenidos por ecuación alguna hasta la fecha. Sin embargo, el inconveniente práctico de esta expresión estriba en los parámetros que la determinan para cada electrolito, ya que aparte de Λ_0 se requieren tres más, éstos son los coeficientes de \sqrt{c} , $c \log c$ y c^2 .

Entre las relaciones obtenidas en estos últimos años puede mencionarse la propuesta por Link, Zwolenik y Fuoss⁵ que, elaborada para la calibración de celdas de conductividad, puede emplearse para la determinación de conductividades equivalentes en soluciones de concentración no mayor de 0.012 M. Esta ecuación, presenta la forma general:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A \sqrt{c} + B c \log c + D c,$$

que para cloruro de potasio adopta la expresión:

$$\Lambda = 149.86 - 94.65 \sqrt{c} + 58.74 c \log c + 198.4 c$$

y los valores calculados con ella se exponen a continuación:

Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de KCl a 25° C, según la ecuación de Link et al.

c	Λ_{exp}	Λ_{calc}	$\Delta\Lambda$	% de error
0.000	149.86	149.86	- 0.0	- 0.0
0.001	146.95	146.30	- 0.65	- 0.44
0.010	141.27	141.20	- 0.06	- 0.04
0.100	128.62	128.42	- 0.20	- 0.15

Roger Parsons⁵ propone una ecuación más simplificada que la de Shedlovsky pero sólo válida para concentraciones no mayores de 0.01 M y con la circunstancia de requerir dos parámetros más, aparte de Λ_0 , para el cálculo de Λ para cada electrolito. Esta ecuación cuya forma general es:

$$\Lambda = \Lambda_0 (1 - a\sqrt{c} + bc')$$

permite obtener los resultados registrados en las siguientes tablas:

Valores de a y b para la ecuación propuesta por Parsons

	NaCl	LiCl	NH ₄ Cl	KCl	KBr	KI	NaI
a	0.63	0.75	0.63	0.63	0.62	0.63	0.7
b	0.62	0.78	0.49	0.64	0.62	0.62	0.8

Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de NaCl a 25° C, según Parsons

c	Λ_{exp}^7	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	126.45	126.45	0.00	0.00
0.001	123.74	123.70	- 0.04	- 0.03
0.010	118.51	118.35	- 0.16	- 0.14
0.100	106.66	107.70	1.04	0.96

Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de LiCl a 25° C, según Parsons

c	Λ_{exp}^4	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	115.03	115.03	0.0	0.0
0.001	112.40	111.85	- 0.55	- 0.49
0.010	107.32	107.29	- 0.03	- 0.02
0.100	95.90	91.85	- 4.15	- 4.51

Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de NH₄Cl a 25° C, según Parsons

c	Λ_{exp}^8	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	149.70	149.70	0.00	0.00
0.001		146.15		
0.010	141.28	140.90	- 0.38	- 0.26
0.100	127.90	121.75	- 6.25	- 4.80

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de KCl a 25° C, según Parsons**

c	Λ_{exp}^3	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	149.86	149.86	0.0	0.00
0.001	146.95	146.20	- 0.75	- 0.51
0.010	141.27	141.18	- 0.09	- 0.06
0.100	128.62	124.11	- 4.51	- 3.64

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de KBr a 25° C, según Parsons**

c	Λ_{exp}^9	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	151.90	151.90	0.0	0.0
0.001		147.28		
0.010	143.43	143.38	- 0.05	- 0.03
0.100	131.40	126.04	- 5.36	- 4.25

Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de NaI a 25° C, según Parsons

c	$\Lambda_{\text{exp}}^{10}$	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	126.94	126.94	0.0	0.0
0.001	124.25	124.10	- 0.15	- 0.12
0.010	119.24	118.01	- 1.23	- 1.04
0.100	108.90	107.18	- 1.72	- 1.60

Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas
de KI a 25° C, según Parsons

c	$\Lambda_{\text{exp}}^{11}$	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	150.38	150.38	0.0	0.0
0.001		147.00		
0.010	142.18	141.85	- 0.33	- 0.23
0.100	130.50	124.27	- 6.23	- 5.02

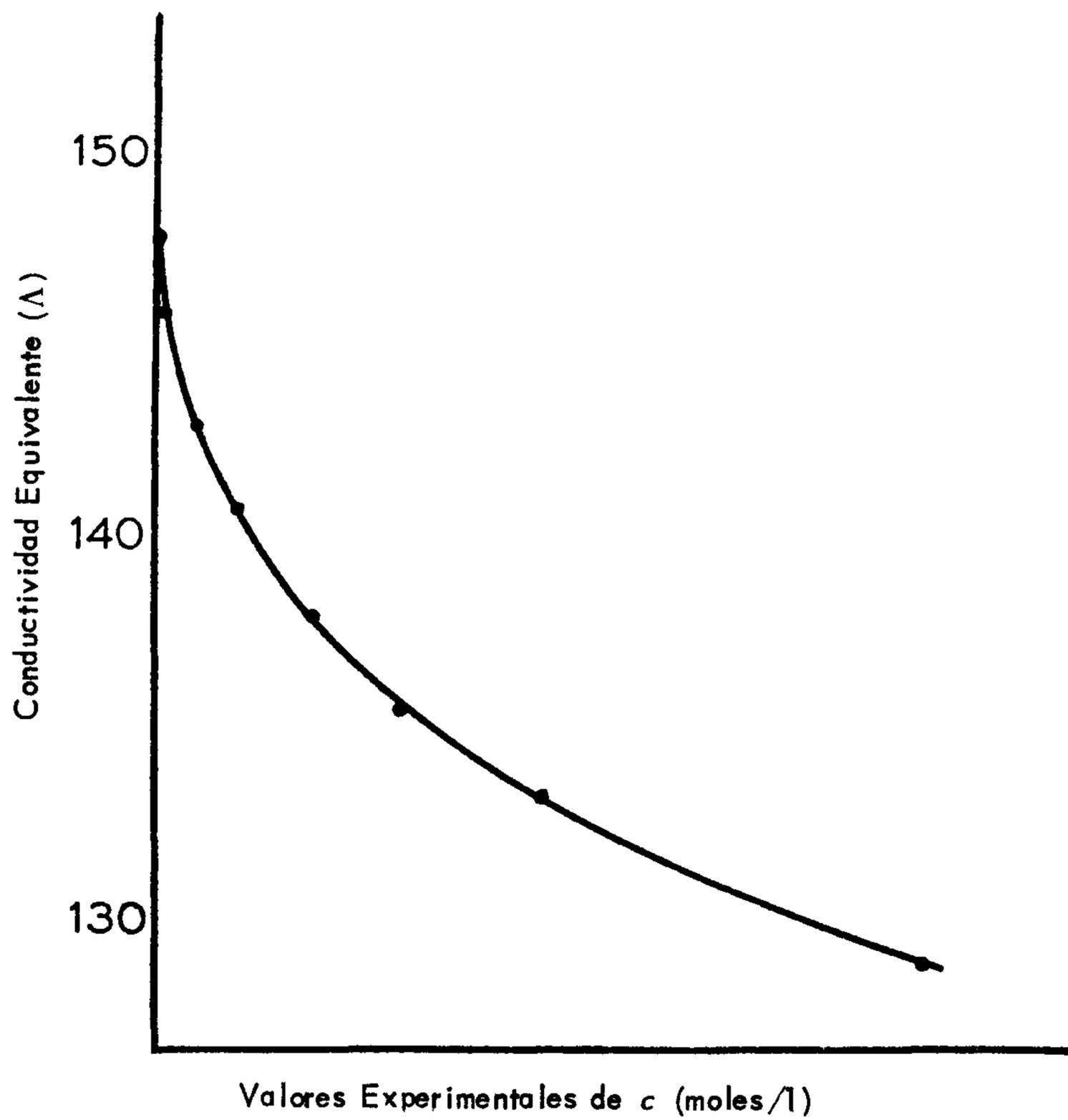


Figura 1.

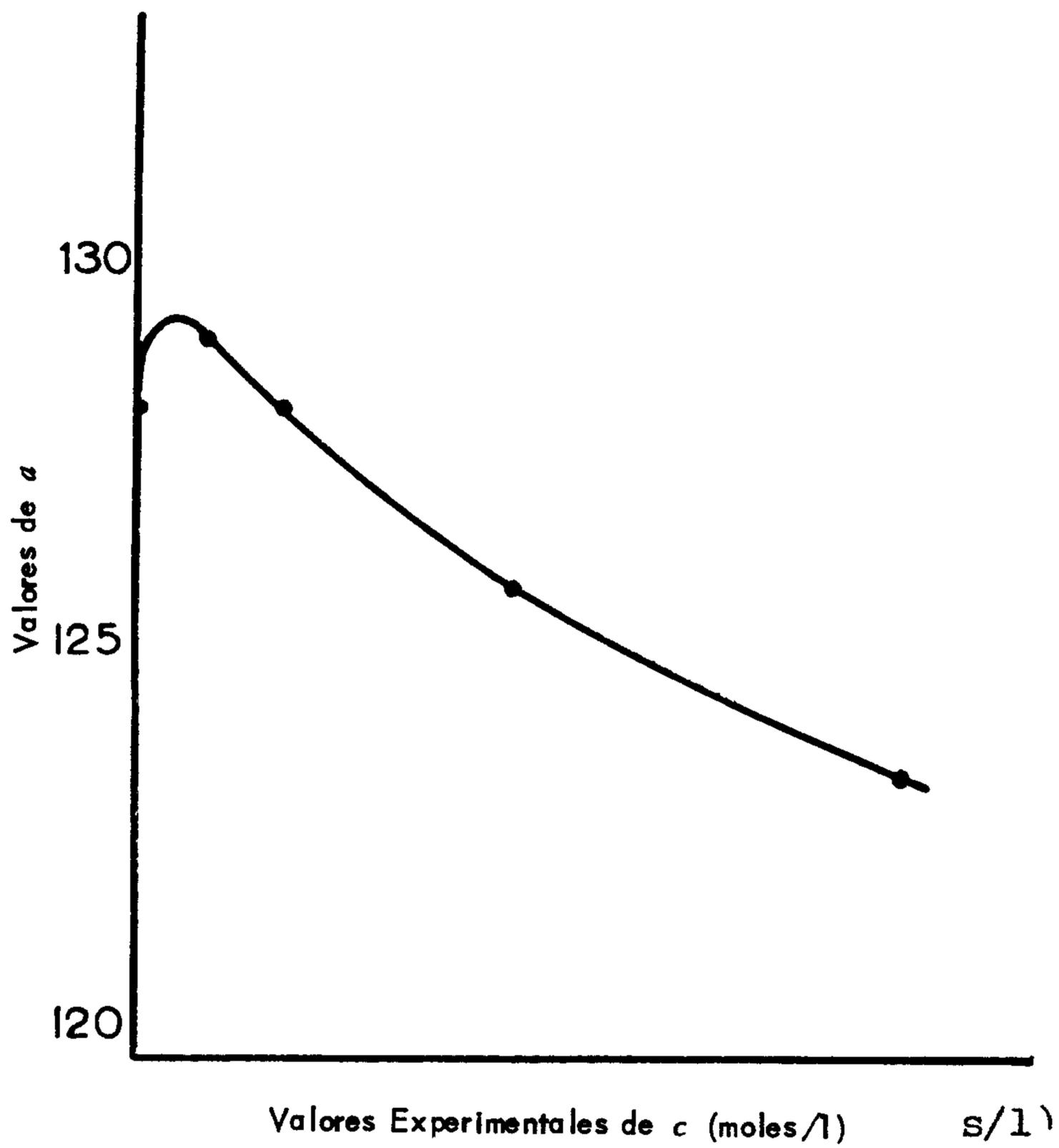


Figura 2.

Como puede deducirse de los datos anteriores, las ecuaciones propuestas hasta la fecha requieren un mínimo de tres parámetros para obtener resultados satisfactorios dentro de una gama limitada de concentraciones. A medida que se desea obtener valores de Λ más próximos a los experimentales, las ecuaciones se vuelven más complejas y necesitan de un mayor número de parámetros para tal fin.

Consecuentemente, ante la necesidad de una ecuación más general aún cuando empírica, se ha desarrollado una expresión a partir de la curva trazada con los datos experimentales de Λ a diferentes concentraciones (fig. 1). La primera idea fué la de considerarla del tipo:

$$\Lambda = ac^b$$

donde a y b son parámetros. Del cómputo correspondiente se obtuvieron los siguientes valores: $a = 122.267$ y $b = -0.0269$.

Sin embargo, en las pruebas de comprobación se observó la inconstancia de a por lo que se pensó en la posibilidad de que fuera a su vez función de la concentración nominal c . Con este fin, se graficaron los valores de a contra los de c .

De la curva a vs. c (fig. 2) se pudo deducir¹² la relación correspondiente:

$$a = Ge^{Hc} + Ee^{Dc}$$

lo que había de cambiar las características de la función original, para adquirir la forma:

$$\Lambda = (Ge^{Hc} + Ee^{Dc}) c^{-0.02^*}$$

expresión que implícitamente está de acuerdo con el análisis teórico del proceso de conductividad eléctrica en electrolitos¹³.

*Para simplificar los cálculos se le asignó a b el valor de -0.02 en vez de -0.0269 .

Con el cálculo de los valores numéricos de los parámetros en la expresión anterior, se obtuvieron las siguientes ecuaciones, para el KCl y el NaCl respectivamente:

$$\Lambda_{\text{KCl}} = (136 e^{-c} - 8.41 e^{-25 c}) c^{-0.02}$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = (113 e^{-c} - 4.34 e^{-25 c}) c^{-0.02}$$

Por otra parte, los coeficientes de las exponenciales, en cada caso resultaron dependientes del Λ_0 respectivo:

$$G = \Lambda_0 - 13.655$$

$$E = -0.1558 (\Lambda_0 - 93)$$

Lo cual permitió generalizar la ecuación para todos los electrolitos univalentes de radio iónico semejante.

Sin embargo, de acuerdo con la definición de Λ_0 , ésta debía corresponder al límite:

$$\Lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(\Lambda_0 - 13.655) e^{-c} - 0.1558 (\Lambda_0 - 93) e^{-25 c}}{c^{-0.02}}$$

lo cual no es cierto para esta expresión, dado que Λ_0 resulta infinito.

Por tal motivo hubo necesidad de cambiar a $c^{-0.02}$ por $(c + 0.00032336)^{-0.02}$ lo que finalmente dió origen a una ecuación que con un error máximo de 1.74% con respecto al valor experimental, permite calcular valores de Λ a 25° C† para electrolitos en las condiciones anteriormente descritas, con las ventajas de poder ser utilizada dentro de límites de concentración tan amplios (de 0 a 0.1 M) como los de las ecuaciones más elaboradas y de que, a pesar de requerir de siete parámetros, únicamente uno de ellos es característico del electrolito en cuestión.

La forma general de la ecuación es, a 25° C:

$$\Lambda = \frac{(\Lambda_0 - 13.655) e^{-c} - 0.1558 (\Lambda_0 - 93) e^{-25c}}{(c + 0.00032336)^{-0.02}}$$

A continuación se presentan tabulados comparativamente los valores obtenidos con esta ecuación y los experimentales aceptados generalmente en la literatura.

Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas de
KBr a 25° C, según la ecuación propuesta por los autores

c	Λ_{exp}^9	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	151.90	151.89	- 0.01	- 0.06
0.001		147.60		
0.010	143.43	142.10	- 1.33	- 0.99
0.100	131.40	130.30	- 1.10	- 0.83

* En virtud de que los datos experimentales se obtuvieron a 25° C.

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas de
NaI a 25° C, según la ecuación propuesta por los autores**

c	Λ_{exp}^{10}	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	126.94	127.00	0.06	0.04
0.001	124.25	123.60	- 0.65	- 0.52
0.010	119.24	119.80	0.56	0.46
0.100	108.90	107.00	- 1.90	- 1.74

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas de
NH₄Cl a 25° C, según la ecuación propuesta por los autores**

c	Λ_{exp}^8	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	149.70	149.60	- 0.1	- 0.06
0.001		145.50		
0.010	141.28	140.00	- 1.28	- 0.90
0.100	127.90	128.20	0.30	0.23

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuósas de
KCl a 25° C, según la ecuación propuesta por los autores**

c	Λ_{exp}^3	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	149.86	149.80	- 0.06	- 0.04
0.001	146.95	145.60	- 1.35	- 0.92
0.010	141.27	140.12	- 1.15	- 0.81
0.100	128.62	128.10	- 0.52	- 0.40

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuósas de
NaCl a 25° C, según la ecuación propuesta por los autores**

c	Λ_{exp}^7	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	126.45	126.40	- 0.05	- 0.03
0.001	123.74	123.00	- 0.74	- 0.60
0.010	118.51	117.85	- 0.66	- 0.55
0.100	106.66	106.45	- 0.21	- 0.19

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas de
LiCl a 25° C, según la ecuación propuesta por los autores**

c	Λ_{exp}^4	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	115.03	115.09	0.06	0.05
0.001	112.40	111.85	- 0.55	- 0.49
0.010	107.32	106.96	- 0.36	- 0.33
0.100	95.90	95.70	- 0.20	- 0.21

**Conductividad Equivalente de Soluciones Acuosas de
KI a 25° C, según la ecuación propuesta por los autores**

c	Λ_{exp}^{11}	Λ_{calc}	$\Delta \Lambda$	% error
0.000	150.38	150.10	- 0.28	- 0.18
0.001		146.10		
0.010	142.18	140.72	- 1.46	- 1.02
0.100	130.50	128.85	- 1.65	- 1.23

CONCLUSIONES

De la comparación de las diversas ecuaciones estudiadas se puede deducir fácilmente que la que ofrece los resultados más semejantes a los experimentales, es la ecuación de Shedlovsky. Las demás ecuaciones, con excepción de la propuesta por los autores, aparentemente son más sencillas que la mencionada primeramente, en virtud de que poseen un menor número de parámetros característicos del electrolito disuelto, sin embargo, de ninguna manera pueden emplearse estas ecuaciones dentro de límites de concentración tan amplios como la de Shedlovsky, sin contar con errores del orden del 10%.

La ecuación propuesta para el caso por los autores, a pesar de ser una relación empírica, puede ser usada satisfactoriamente dentro de los mismos límites de concentración que la fórmula de Shedlovsky, desde luego sin llegar a obtener el alto grado de precisión de ésta, pero con la ventaja en cambio, de requerir solamente de un parámetro característico (Λ_0) del electrolito disuelto.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Kohlrausch y L. Holborn, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig, 1916
2. L. Onsager, *Physik. Z.*, **27**, 388 (1926) y **28**, 277 (1927)
3. H.E. Gunning y A.R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **10**, 126 (1942)
4. T. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1411 (1932)
5. Link, Zwolenik y Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959)
6. R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworth Sci. Pub., London, 1959, p. 81
7. T. Shedlovsky, A.S. Brown y D.A. McInnes, *Trans. Electrochem. Soc.*, **66**, 165 (1934)
8. L.G. Longworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1185, (1935)
9. G. Jones y C.F. Bickford, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 602 (1934)
10. P.A. Laselle y J.G. Aston, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3067 (1933)

11. Mediciones de T. Shedlovsky y L.G. Longworth, publicadas por McInnes en *Principles of Electrochemistry*, Reinhold Publishing Corp., N.Y. 1939, p. 339
12. J. Lipka, *Graphical and Mechanical Computation*, J. Wiley & Sons. New York, 1918
13. F.H. Newman, *Electrolytic Conduction*, Chapman & Hall. London 1930.

Esta página está intencionalmente en blanco