

Sobre la conductividad de los iones por separado

Uno de los logros de Kohlraush es la obtención de la ley empírica que lleva su nombre:

$$\Lambda_M = \Lambda_0 - A c^{1/2}$$

Se trata de una relación que cumplen fielmente los denominados electrolitos fuertes, aquellos que se disocian totalmente en disolución. El valor Λ_0 se denomina conductividad molar a dilución infinita y se obtiene aplicando un análisis de regresión lineal a los datos experimentales.

Calcular la conductividad molar a dilución infinita del KNO_3 empleando los siguientes datos experimentales:

$C_{\text{KNO}_3} / \text{M}$	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$
0.002	2.84E-4
0.005	6.73E-4
0.01	0.00133
0.02	0.00247
0.034	0.00414
0.05	0.00574
0.08	0.00927
0.1	0.0113

El otro gran logro de Kohlraush es la deducción de la ley de migración independiente. Gracias a la cantidad y calidad de los datos experimentales por él acumulados, Kohlraush relaciona la conductividad molar de una especie iónica con la de los iones que la constituyen. Un ejemplo, la conductividad molar a dilución infinita del electrolito fuerte KCl es $149.79 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, pues bien, este valor se podría obtener como suma de las conductividades iónicas particulares de los iones que constituyen la sal, K^+ y Cl^- . En términos generales esta ley se expresa como:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_0^+ + \nu_- \lambda_0^-$$

Donde los valores de ν_{\pm} hacen referencia a los coeficientes estequiométricos de cada ión, por ejemplo:

	ν_+	ν_-
HCl	1	1
CuSO_4	1	1
MgCl_2	1	2

Y los de λ_0 a las conductividades particulares de los iones a dilución infinita. En el ejemplo del KCl se tiene que $\lambda_{\text{K}^+} = 73.48 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ y $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76.31 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Llegados a este punto hay que mencionar un detalle importante. Λ_0 se obtiene experimentalmente pero λ_0 , no. Es imposible separar a un ión de su contraión para realizar una medida adecuada. Pero si

tuviéramos datos de λ_0 tabulados, tendríamos una herramienta muy útil en el ámbito de los estudios electroquímicos porque permitirían predecir valores de Λ_0 para cualquier sal de composición iónica conocida. La búsqueda de valores de λ_0 es el objetivo que nos marcamos a continuación.

Partimos de una consideración intuitiva y demostrable matemáticamente. La conductividad de una especie iónica particular (λ) es una medida de la movilidad (u) de la especie y de la carga que transporta¹ ($z F$). Expresado de otra manera, un ión es tanto más conductor de la electricidad cuanto mayor sea su movilidad y cuanto más carga transporte: $\lambda = z u F$. Es fácil deducir la carga z de un ión, pero según la ecuación anterior, necesitamos la movilidad u para obtener λ .

En 1851 el irlandés George Gabriel Stokes deduce la expresión de la fuerza de rozamiento experimentada por una esfera de radio r que se mueve a velocidad v por un medio de viscosidad η :

$$F_{\text{Roz}} = 6 \pi \eta r v$$

Incorporemos esta contribución a nuestro modelo. Imaginemos que los iones son esferas sometidas al campo eléctrico generado entre dos electrodos. Debido a la atracción electrostática, la fuerza que atrae al ión hacia el electrodo de carga opuesta puede estimarse como

$$F_{\text{Atrac}} = z e E$$

Donde e es la carga de un electrón y E es el campo eléctrico. Nada más conectar los electrodos, el ión experimenta una aceleración pero en breve comienza a moverse a velocidad constante como consecuencia del equilibrio entre la fuerza de atracción y la de rozamiento:

$$6 \pi \eta r v = z e E$$

De aquí podemos deducir una expresión para calcular la velocidad:

$$v = \frac{ze}{6\pi\eta r} E$$

Y recordando que, por definición, la movilidad representa una constante de proporcionalidad entre la velocidad y el campo eléctrico:

$$v = u E$$

Simplemente comparando las dos últimas expresiones llegamos a:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r}$$

La movilidad se expresa en términos de carga, viscosidad y tamaño (r). Pero el radio del ión no es fácil de determinar, sobre todo porque los iones están rodeados de capas de disolvente que están adheridas fuertemente y que se mueven junto a él. El radio r que aparece en la última expresión es el de esta estructura, más compleja que un simple ión, y nada fácil de determinar experimentalmente.

Entonces, debemos buscar otra alternativa, otra manera de calcular λ . Debemos recordar en este punto la información que aportaban los índices de transporte de Hittorf:

$$t_{\pm} = \frac{I_{\pm}}{I_{+} + I_{-}} = \frac{u_{\pm}}{u_{+} + u_{-}}$$

¹ F = Faraday, es la carga de un mol de electrones.

Los índices de transporte no sirven para medir movilidades pero sí constituye una medida relacionada con éstos. Tras un desarrollo matemático, fácil de seguir, sencillo pero algo tedioso (ver Atkins) se demuestra que existe una relación entre los índices de transporte y las conductividades iónicas que buscamos:

$$t_{\pm} = \frac{v_{\pm} \lambda_0^{\pm}}{\Lambda_0}$$

Esta ecuación es importante² porque relaciona conceptos teóricos con medidas experimentales. Los índices de transporte, t_{\pm} , se miden usando la metodología de Hittorf u otras equivalentes y la conductividad molar a dilución infinita, Λ_0 , se calcula experimentalmente usando la ley de Kohlraush para electrolitos fuertes o la ley de dilución de Ostwald para electrolitos débiles. Introduciendo estos datos en la ecuación obtenemos los datos de λ_0^{\pm} que andábamos buscando.

² Eso no significa que haya que aprendérsela de memoria.