

**CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE DE  
DISOLUCIONES ELECTROLITICAS  
MODIFICACIÓN DE LA LEY DE KOHLRAUSCH**

**CALCULATION OF THE EQUIVALENT CONDUCTIVITY OF  
ELECTROLYTIC DISSOLUTIONS KOHLRAUSCH'S LAW  
MODIFICATION FOR STRONG ELECTROLYTES"**

Warren Reátegui Romero<sup>1</sup>

**RESUMEN**

*La ley de Kohlrausch para el cálculo de la conductividad equivalente para electrólitos fuertes se cumple a concentraciones sumamente diluidas ( $c \approx 0$ ), bajo estas condiciones los efectos de las interacciones moleculares se hacen despreciables y el modelo puede explicar los valores experimentales. A medida que la concentración aumenta los datos experimentales se alejan de la linealidad que la ley propone. Para explicar estas desviaciones como consecuencia del aumento de las interacciones moleculares, Theodore Shedlovsky propuso una modificación de la ley de Kohlrausch. Se ha determinado las constantes de este modelo en un ambiente Solver de Microsoft Excel para 12 electrólitos, de modo que; haciendo uso de los datos experimentales recopilados en un rango de 0-1N, estas constantes permiten generar datos y compararlos con los valores experimentales. Los resultados obtenidos muestran que este modelo predice satisfactoriamente los datos experimentales.*

*Palabras clave.- Electrólito, Movimiento iónico, Electrolisis, Conductividad equivalente, Dilución infinita, Efecto de relajación, Efecto electroforético, Grado de disolución.*

**ABSTRACT**

*The law of Kohlrausch for the calculation of the equivalent conductivity for strong electrolytes is fulfilled to diluted concentrations ( $c \approx 0$ ), under these conditions the effects of the molecular interactions become despicable and the model can explain the values experimentals. As the concentration increases the experimental datas move away of the linearity that the law proposes. To explain these desviations as a result of the increase of molecular interactions Theodore Shedlovsky proposed a modification of the law of Kohlarausch. The constants of this model in an atmosphere have been determined Solver of Microsoft Excel for twelve electrolytes, doing use of compiled experimental datas in arank of 0-1N. This constants allow to generate data and to compare them with the experimental values. The results sample that this model predicts the experimental data satisfactorily.*

*Key words.- Electrolyte, Ionic movement, Electrolysis, Equivalent conductivity, Infinite dilution, Asymmetry, Electrophoresis, Degre of electrolytic dissociaton.*

---

<sup>1</sup>Ing. Docente Investigador de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería

## INTRODUCCION

El paso de la corriente eléctrica continua a través de un electrólito es un fenómeno bastante complejo y muy diferente al paso de la corriente a través de un conductor metálico [1]. En una solución iónica, la corriente es transportada por el movimiento de los iones positivos y negativos orientados por el campo eléctrico externo aplicado [2]. El paso de la corriente eléctrica continua se caracteriza por que es acompañado por el transporte de materia hacia el polo negativo y positivo. Los iones positivos (cationes) y los iones negativos (aniones) al no transportar la misma cantidad de corriente, producen un gradiente de concentración en el seno de la solución. La transferencia de carga eléctrica a través de la interfase solución – electrodo siempre va acompañada de una reacción electroquímica, que simultáneamente se desarrolla en cada electrodo [1].

Este proceso se conoce con el nombre de electrólisis. Como conductores de la electricidad las soluciones electrolíticas presentan propiedades muy importantes que pueden ser medidas tales como la resistencia, la conductancia y la conductividad electrolítica, sin embargo la conductividad equivalente, permite comparar electrólitos de concentraciones diferentes.

Los electrólitos se clasifican en función de su capacidad de disociación en: electrólitos débiles y electrólitos fuertes [3]. Los electrólitos débiles son todos aquellos que se disocian parcialmente y los fuertes son aquellos que se disocian totalmente.

El enfoque teórico para ambos electrólitos es diferente. La teoría de Arrhenius se adapta muy bien a los electrólitos débiles y la teoría de Debye Hückel se aplica a los electrólitos fuertes [3].

El objetivo de este trabajo es determinar las constantes de la ecuación planteada por Theodore Shedlovsky [4, 5] para el cálculo de la conductividad equivalente para once electrólitos fuertes en un rango de concentración de 0- 1N, que es mucho más amplio que el de la ley de Kohlrausch y a partir de ellos generar datos de conductividad equivalente y comprobar la validez de este modelo.

## MIGRACIÓN DE IONES

Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch estableció que las soluciones electrolíticas cumplen exactamente la ley de Ohm.

$$R = \frac{E}{I} \quad (1)$$

donde (R) es la resistencia eléctrica del medio, (E) es la fuerza electromotriz e (I) la intensidad de la corriente aplicada. La inversa de la resistencia se conoce con el nombre de conductancia eléctrica (C) y, es proporcional al área de transferencia (A) e inversamente proporcional a la longitud del conductor (L).

$$C = \frac{I}{R} = k \frac{A}{L} \quad (2)$$

La constante de proporcionalidad k se denomina conductividad electrolítica y representa la conductancia de un volumen cúbico unitario de solución [6]. Kohlrausch fue quien introdujo el concepto de conductividad equivalente ( $\Lambda = k/c$ ). Si se toma en cuenta un electrólito fuerte donde el disolvente es el agua y el soluto tiene la fórmula  $A_{m+} B_{m-}$ , esto quiere decir que hay  $m_+$  iones positivos y  $m_-$  iones negativos [1]

$$A_{m+} B_{m-} \rightarrow m_+ A^{z+} + m_- B^{z-}$$

Si el número de iones positivos y negativos presentes en el electrólito son  $N_+$  y  $N_-$  y las velocidades de cada ion son  $v_+$  y  $v_-$ , la ley fundamental de transporte nos permite escribir la densidad de corriente como:

$$j = N_+ v_+ (z_+ e) + N_- v_- (z_- e) \quad (3)$$

Los términos (ze) representan las cargas de cada ion [1]. Es importante notar que la velocidad y la carga del ion negativo son de signo contrario a las del ion positivo, por lo tanto, el producto correspondiente a los iones negativos  $v_- z_- e$  tiene el mismo signo que el producto correspondiente a los iones positivos.

Calculo de la conductividad equivalente de disoluciones electrolíticas  
modificación de la ley de Kohlrausch

Físicamente el flujo total de carga es el resultado del movimiento de iones positivos desplazándose en una dirección y los iones negativos en sentido contrario.

Si  $C$  representa el número de equivalentes por  $\text{cm}^3$ , entonces la carga total de iones positivos o negativos es:

$$cF = N_+ z_+ e = N_- z_- e \quad (4)$$

por lo que la densidad de corriente se reduce a

$$j = cF (v_+ + v_-) \quad (5)$$

donde  $F$ , representa la carga por equivalente, la densidad de corriente también puede ser escrita en términos de las movilidades iónicas ( $l$ ) como

$$j = cF (l_+ + l_-) E \quad (6)$$

comparando la Ec. 2 con valores unitarios para  $A$  y  $L$  con la Ec. 6 se concluye que la conductividad electrolítica es igual a

$$k = cF (l_+ + l_-) \quad (7)$$

La conductividad equivalente de los iones individuales se define como

$$\lambda_+ = l_+ F \quad \lambda_- = l_- F \quad (8)$$

y la conductividad equivalente de la solución, como la suma de ellos:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (9)$$

La Ec.9 representa la ley de Kohlrausch de la migración independiente de los iones, finalmente de la Ec. 7 se obtiene la conductividad:

$$\Lambda = k / c \quad (10)$$

La Ec. 9 solamente se cumple cuando la concentración del electrólito es cercana a cero  $c \cong 0$ , esto se conoce como dilución infinita. Bajo esta condición la Ec. 9 toma la siguiente forma

$$\Lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^- \quad (11)$$

Es importante remarcar que en cualquier solución salina acuosa la conductividad está dada por:

$$k = c_H \lambda_{H^+} + c_{OH^-} \lambda_{OH^-} + c_{sal} (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (12)$$

Si la concentración de la sal es sumamente baja, entonces la disociación del agua no se afecta, por lo tanto, los dos primeros términos de la Ec.12 representan la conductividad del agua pura  $k_w$ . La conductividad equivalente de la sal puede escribirse como:

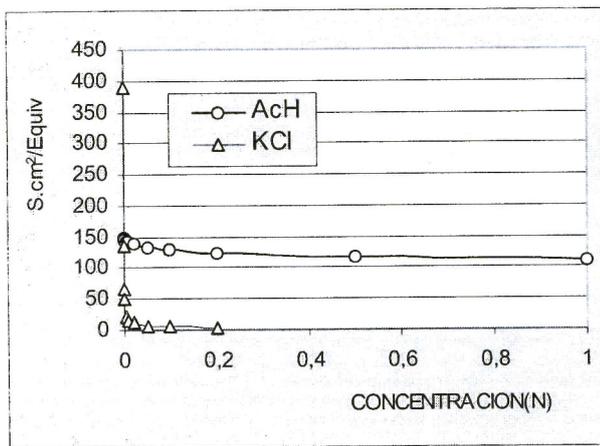
$$\Lambda_{sal} = \frac{k - k_w}{c_{sal}} \quad (13)$$

En la Tabla 1 se muestran valores experimentales de la conductancia equivalente para algunos electrólitos en un rango de concentración de 0 a 1N para una temperatura de 25°C.

**Tabla 1.** Conductancia equivalente experimental en un rango de 0 a 1N, a 25°C.

Con(N)	KCL	AcNa	1/BaCl2	1/2CuSO4	HCL
0,0000	149,86	91	139,98	133	426,16
0,0001	148,94				
0,0005	147,81	89,2	136		422,74
0,0010	146,95	88,5	134,3	115,2	421,36
0,0050	143,4	85,72	128	94,07	415,8
0,0100	141,27	83,76	123,9	83,3	412
0,0200	138,3	81,24	119,1	72,2	407,24
0,0500	133,4	76,92	111,5	59,05	399,09
0,1000	128,96	72,8	105,2	50,5	391,32
0,2000	123,9	67,7	98,6	43,5	379,6
0,5000	117,2	58,6	88,8	35,1	359,2
1,0000	111,9	49,1	80,5	29,3	332,8

Los datos experimentales para el KCl (electrólito fuerte) y para el CH3COOH (electrólito débil) tienen la tendencia que se muestra en la Fig. 1.



**Fig. 1** Curvas de conductancia equivalente experimental versus la concentración para el ácido acético (AcH) y el cloruro de potasio (KCl).

En ambos casos se observa que la conductividad equivalente disminuye a medida que la concentración aumenta.

En el caso de electrolitos fuertes la variación es lenta, mientras que para los electrolitos débiles la disminución es mucho más pronunciada.

### ELECTROLITOS FUERTES

Kohlrausch determinó que la conductividad de los electrolitos fuertes en soluciones diluidas puede expresarse como:

$$\Lambda = \Lambda_0 - m\sqrt{c} \quad (14)$$

donde  $\Lambda_0$  y  $m$  son constantes para cada electrolito. La gráfica de  $\Lambda$  frente a  $\sqrt{c}$  es una línea recta solamente a  $c \approx 0$ . La línea puede extrapolarse hasta  $c=0$  para obtener la conductividad equivalente a dilución infinita ( $\Lambda_0$ ) y  $m$ , representa la pendiente de la línea recta.

A medida que la concentración aumenta la linealidad del modelo representado por la ecuación 14 se pierde, esto se debe a la interferencia mutua de los iones [3]. El ordenamiento de los iones en la solución no es totalmente aleatorio. En las cercanías de un catión hay más iones negativos que iones positivos. A esta atmósfera que rodea al ion se la conoce con el nombre de atmósfera iónica; de

igual modo, sucede con un anión. Siendo la conductividad una propiedad que depende de los iones, es evidente que la distribución iónica afecta su valor. Las soluciones electrolíticas son por lo general no ideales por que las interacciones electrostáticas entre los iones tienen un mayor alcance. La energía de interacción entre dos moléculas neutras disminuye según  $r^{-6}$ , donde  $r$  es la distancia entre las moléculas; en cambio la energía de interacción coulombica entre los iones disminuye según  $r^{-1}$  [7].

La desviación de la idealidad en los electrolitos es causada principalmente por la interacción coulombica entre los iones. Esta es la base de la teoría de Debye Hückel para soluciones electrolíticas. Al aplicar un potencial eléctrico a un electrolito no diluido, un ion positivo se moverá hacia el electrodo negativo arrastrando a la atmósfera iónica.

A medida que el electrolito esté más concentrado la fuerza de atracción eléctrica entre los iones de signo opuesto es más intensa, esta es una fuerza retardadora que actúa disminuyendo la movilidad de los iones y como consecuencia hay una disminución de la conductividad, esto quiere decir que los iones negativos estarán más cerca de los iones positivos. Esta influencia en la velocidad de un ion se llama efecto de relajación o asimetría.

El movimiento de los iones arrastra algo de disolvente, este fenómeno se conoce con el nombre de efecto electroforético [3].

### MODIFICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE KOHLRAUSCH

T. Shedlovsky propuso una modificación empírica de la ecuación de Kohlrausch basada en sus observaciones para concentraciones mayores a 0.1N. La ecuación empírica de la conductancia propuesta tiene la forma.

$$\Lambda = \Lambda_0 + m_1 c^{1/2} + m_2 c + m_3 c^{3/2} + (15)$$

El término  $\Lambda_0$  tiene el significado que ya conocemos y la constante  $m_1$  tiene un valor negativo, similar a la ecuación de Kohlrausch,  $m_2$  tiene un valor positivo y  $m_3$  un valor negativo.

Aplicando el método de los mínimos cuadrados en un ambiente Solver de Microsoft Excel en un rango de concentración de 0-1N se determinaron los coeficientes  $m_i$ .

Para aplicar este método fue necesario conocer la conductividad equivalente a dilución infinita de cada electrólito. Determinados los coeficientes de la Ec.15, se ha diseñado un programa en Visual Basic para generar más datos de conductividad equivalente en el rango de concentración dado y, sobre todo verificar si este modelo explica los valores experimentales de conductividad equivalente en cada caso.

En la Tabla 2 se muestran los valores de los coeficientes de la Ec-15 y a continuación los valores estadísticos de  $R^2$ ; siendo este igual a uno para el *KCl*, *AcNa* (acetato de sodio) y *HCl*; 0,999 para  $1/2BaCl_2$  y 0.99 para  $1/2CuSO_4$ .

**Tabla 2** Coeficientes del modelo de T.Shedlovsky Aplicando el método de los mínimos cuadrados a 25°C.

$$m_1 (S.cm^2 / Equiv^{3/2}), m_2 (S.cm^2 / Equiv^2),$$

$$m_3 (S.cm^2 / Equiv^{5/2}).$$

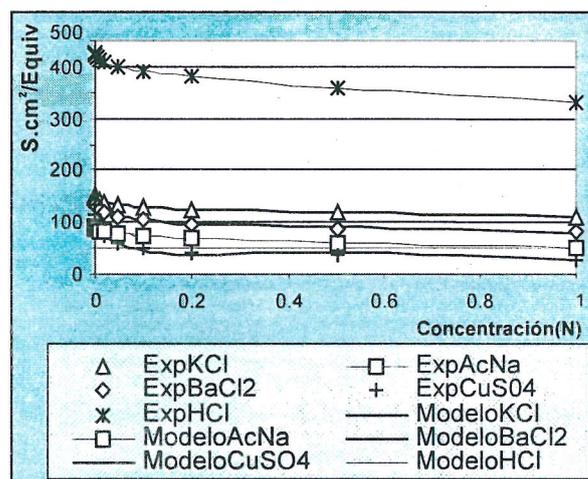
Electrólito	$\Lambda_0$	m1	m2	m3
KCL	149,7	-91,7	92,1	-38,3
AcNa	91,0	-80,1	87,5	-49,2
1/BaCl2	139,1	-162,5	197,0	-93,4
1/2CuSO4	126,7	-448,9	732,0	-381,8
HCL	425,61	-140,51	112,78	-65,18

En la Tabla 3 presentamos a manera de ejemplo, para el *KCl* los valores generados por el modelo y el porcentaje de error.

**Tabla 3.** Datos de conductividad equivalente para el *KCl* a 25°C generados por el modelo y el porcentaje de error.

Concentración (N)	Exp ( $\Lambda$ )	Modelo( $\Lambda$ )	Error %
0,0000	149,86	149,72	0,0913
0,0001	148,94	148,82	0,0835
0,0005	147,81	147,72	0,0617
0,0010	146,95	146,91	0,0239
0,0050	143,4	143,69	0,2004
0,0100	141,27	141,44	0,1188
0,0200	138,3	138,49	0,1383
0,0500	133,4	133,40	0,0005
0,1000	128,96	128,73	0,1786
0,2000	123,9	123,72	0,1483
0,5000	117,2	117,41	0,1750
1,0000	111,9	111,85	0,0443

La Fig. 2 muestra los valores experimentales y los valores generados por el modelo en línea continua versus la concentración



**Fig. 2** Curvas de conductancia equivalente experimental y el calculado aplicando el modelo de T. Shedlovsky versus la concentración.

En la Tabla 4 se muestra para un grupo diferente de electrólitos, los coeficientes en un menor rango de concentración (desde 0 hasta 0.5N) y a continuación los valores estadísticos de  $R^2$  que resultan ser iguales a uno para el *AgNO<sub>3</sub>*, *NaCl*,  $1/2NiSO_4$  y  $1/3LaCl_3$ ; siendo 0.997 para el *NaOH* y 0.999 para el  $1/2H_2SO_4$ .

**Tabla 4.** Coeficientes del modelo de T.Shedlovsky, aplicando el método de los mínimos cuadrados a 25°C.

Electrolito	$\Lambda_o$	m1	m2	m3	Cont(N)
AgNO <sub>3</sub>	133,4	-91,20	43,8	4,6	0 -0,20
NaCl	126,4	-87,8	99,1	-58,1	0 -0,50
1/2NiSO <sub>4</sub>	132,3	-689,3	2241,8	-2774,6	0 -0,10
1/3LaCl <sub>3</sub>	146,1	-313,6	804,6	-892,8	0 -0,10
NaOH	248,53	-130,31	172,50	-111,09	0 -0,10
1/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	433,06	-1147,05	2234,05	-1461,43	0 -0,50

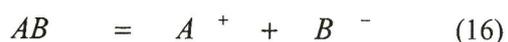
En la Tabla 5 se muestra el porcentaje de error promedio para todos los electrolitos fuertes. Es importante mencionar que este modelo no explica el comportamiento de los datos experimentales de electrolitos débiles, tales como el ácido acético y el hidróxido de amonio.

**Tabla 5.** Porcentaje de error promedio en el rango de concentración dado.

Electrólito	% Error Promedio
KCL	0,1054
AcNa	0,0218
1/2BaCl <sub>2</sub>	0,5396
1/2CuSO <sub>4</sub>	6,1001
HCL	0,0909
AgNO <sub>3</sub>	0,0337
NaCl	0,0277
1/2NiSO <sub>4</sub>	0,3987
1/3LaCl <sub>3</sub>	0,0525
NaOH	0,0992
1/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7056

### ELECTROLITOS DEBILES LA TEORIA DE ARRHENIUS

Según esta teoría, hay un equilibrio que se produce en la solución entre las moléculas no disociadas (AB) y los iones ( $A^+$  y  $B^-$ ) que se generan como consecuencia de una disociación parcial.



Si la solución se hace cada vez más diluida, el equilibrio tiende hacia la derecha y la conductividad equivalente se aproxima a  $\Lambda_o$ . Si la concentración aumenta el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la conductividad disminuye. La relación entre la fracción de AB en la forma de iones y forma sin disociar se llama grado de disociación ( $\alpha$ ) y se relaciona directamente con la conductividad:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o} \quad (17)$$

Supongamos que inicialmente están presentes n equivalentes del electrólito en un volumen V y la fracción disociada es  $\alpha$  la constante de equilibrio es

$$K = \frac{c (\Lambda / \Lambda_o)^2}{1 - (\frac{\Lambda}{\Lambda_o})} \quad (18)$$

K es la constante de equilibrio y c la concentración. Este modelo también se conoce con el nombre de ley de dilución de Ostwald [3], el cual, describe satisfactoriamente los valores de la conductividad de electrolitos débiles, pero fracasa cuando la concentración es cero.

De la Ec-17 se obtiene la siguiente ecuación:

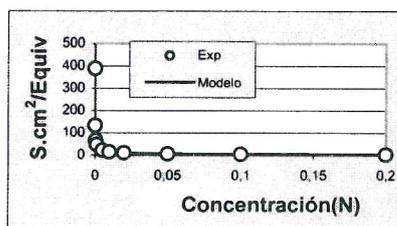
$$\Lambda = ((k^2 \Lambda_o^4 + 4k\Lambda_o)^{0.5} - k\Lambda_o^2) / (2 * c) \quad (19)$$

que ha sido programada en Visual Basic con  $K = 1.8 \times 10^{-5}$  para generar valores de conductancia y compararlos con los datos experimentales.

Los resultados se muestran en la Tabla 6 y en la Fig.3.

**Tabla 6.** Datos experimentales de conductividad equivalente para el ácido acético y los valores generados por el modelo y el porcentaje de error.

Concentración (N)	Expe.	Modelo	% Error
0	390,7		
0,0001	134,7	134,29	0,31
0,0005	67,7	67,43	0,40
0,0010	49,2	49,02	0,37
0,0050	22,9	22,75	0,66
0,0100	16,3	16,23	0,44
0,0200	11,6	11,55	0,46
0,0500	7,4	7,34	0,78
0,1000	5,2	5,21	0,13
0,2000	3,7	3,69	0,30



**Fig. 3** Conductividad experimental del AcH y los valores generados a partir de la ley de dilución.

## CONCLUSIONES

Con este trabajo se ha demostrado que el modelo de T.Shedlovsky puede aplicarse a una gran variedad de electrolitos fuertes en un amplio rango de concentraciones. Los datos generados y sobre todo las gráficas obtenidas así lo demuestran. Los valores estadísticos de  $R^2$  para todos los electrolitos fuertes analizados varían en un rango de 1 a 0,99 y los errores promedio fluctúan en un rango de 0,71 a 0,02% con excepción del sulfato de cobre que es de 6,1 %.

## REFERENCIAS

1. W. Castellan, G., "Physical Chemistry", Addison Wesley Publishing Company (1971).
2. Glasstone, S., "Tratado de Química Física", Aguilar S.A., (1979) EE.UU.
3. J. Laider, K., H. Meiser, J., "Fisicoquímica", Editorial Continental (1988).
4. Shedlovsky, T., "Solutions Of Electrolytes", Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N.Y Annual Reviews, www.annualreviews.org/aroline), (Nov. 2003)
5. S. Harned, H., B. Owen, B., "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publishing Corporation(1964), EE.UU.
6. M. Barrow, G., "Química Física", Editorial Reverte, (1964), EE.UU.
7. Atkins, P. W., "Fisicoquímica", tercera edición, Addison-Wesley, (1986), EE.UU.

Correspondencia: warren1808@yahoo.com

Recepción de Originales: enero 2006

Aceptación de Originales: abril 2006