

CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS FUERTES*

POR

LUIS GONZALEZ VAZQUEZ

La teoría de la conductividad de los electrolitos fuertes, ha sido tratada recientemente por FOUSS y ONSAGER (1, 2, 3, 4), y una exposición de la teoría acabada para electrolitos 1-1, ha sido presentada por FOUSS (5).

J. L. DYE, M. P. FAER y D. J. KARL (6) que forman parte de un equipo que ha emprendido actualmente una serie de medidas de conductividad, números de transporte y coeficientes de actividad, encontraron que la teoría de FOUSS y ONSAGER no puede explicar la variación de la conductividad equivalente con la concentración para el perclorato de zinc. El mismo resultado ha sido encontrado para otros electrolitos de carga elevada (6, 7).

Por otra parte, falta una función apropiada para la extrapolación de los datos de conductividad a concentración cero.

* Esta comunicación forma parte de los trabajos que realiza el autor para la preparación de su tesis doctoral.

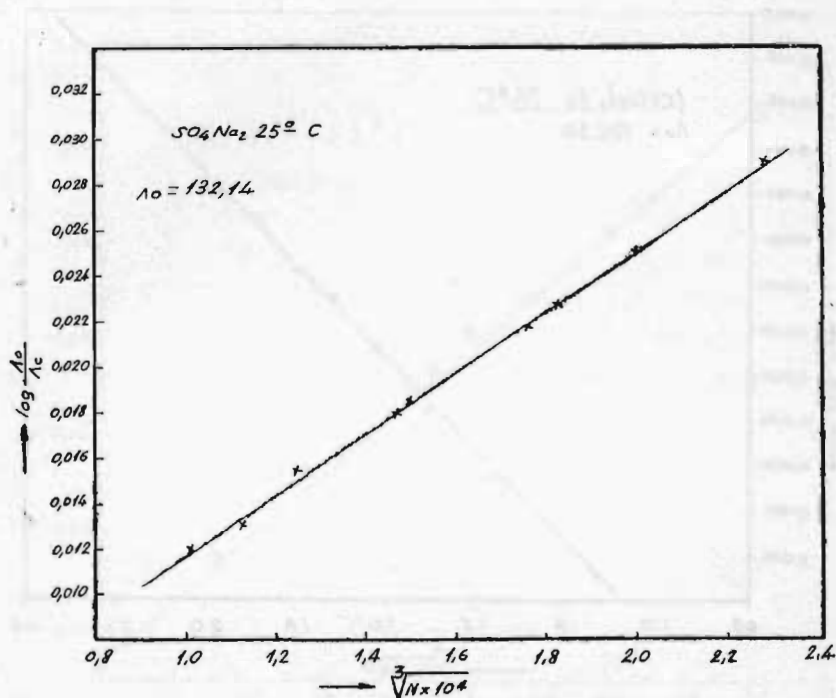


Fig. 1.—Relación entre la conductividad equivalente y la concentración para el SO₄Na₂ (n = 3), según datos de JENKINS y MONK (10)

Hemos encontrado, empíricamente, que la ecuación

$$\log \frac{\Lambda_0}{\Lambda_c} = K \sqrt[n]{C} \quad [1]$$

Se cumple en los electrolitos fuertes para un margen amplio de concentraciones.

En la ecuación (1), Λ_0 es la conductividad equivalente límite (a concentración cero), Λ_c la conductividad equivalente a la concentración C, K una constante y η una constante que puede tomar los valores 3, 4 y 6 (véase figuras 1, 2 y 3).

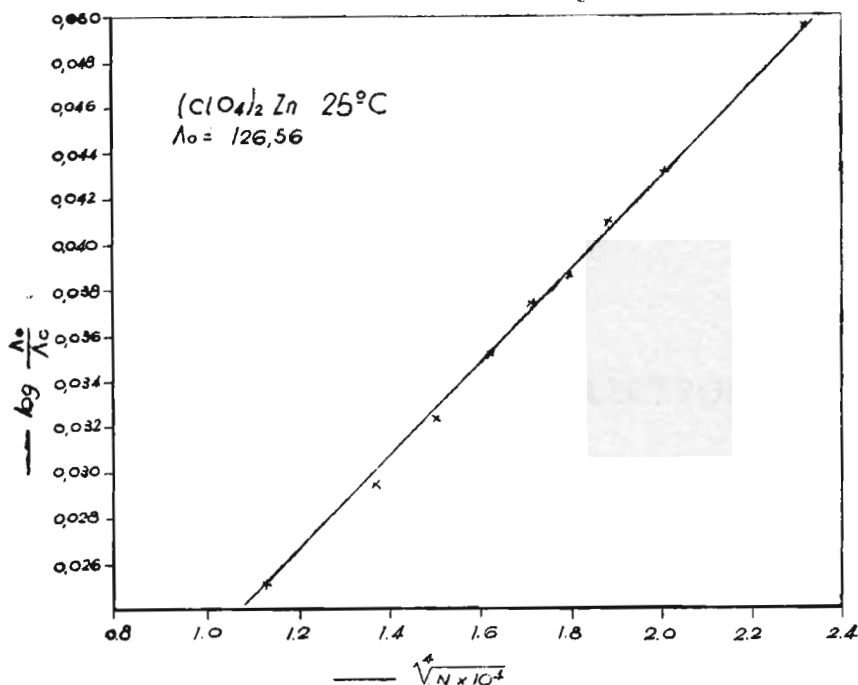


Fig. 2.—Relación entre la conductividad equivalente y la concentración para el $(\text{ClO}_4)_2\text{Zn}$ ($n = 4$); según datos de DYE, FABER y KARL (6)

OBSERVACIONES

La energía potencial es una interacción polo-polo, es inversamente proporcional a la distancia iónica, y por lo tanto a $\sqrt[3]{C}$.

Si las variaciones en la energía potencial debidas a la dilución, son las únicas contribuciones a la variación del potencial químico del soluto

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln (N_1 \times f_1) \quad [2]$$

llegamos a la expresión (9)

$$-\log f_1 = \text{cte} \sqrt[3]{C} \quad [3]$$

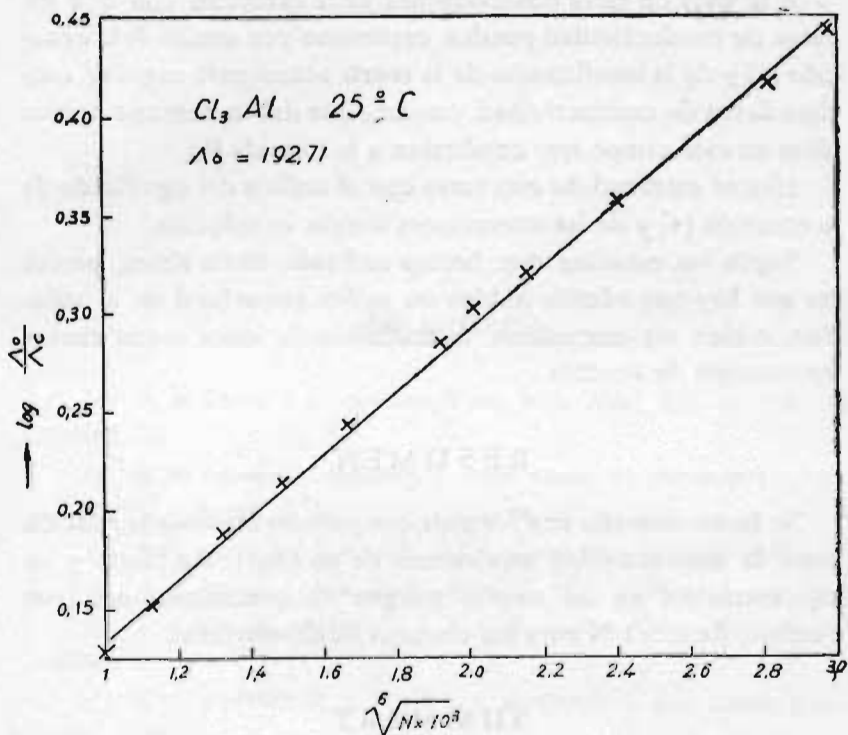


Fig. 3.—Relación entre la conductividad equivalente y la concentración para el Cl_3Al ($n=6$); según datos de las INTERNATIONAL CRITICAL TABLES (11, 12)

$$\text{Y si suponemos que } f_1 = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \quad [4]$$

$$\log \frac{\Lambda_0}{\Lambda_c} = \text{cte } \sqrt[3]{C} \quad [5]$$

que coincide, exactamente con la [1] para $n = 3$.

El hecho de que se haya comprobado, por medidas de absorción, que los electrolitos fuertes están completamente disociados puede justificar la expresión [4].

A la vista de estas observaciones, de la exactitud con que los datos de conductividad pueden expresarse por medio de la ecuación [1] y de la insuficiencia de la teoría actual para explicar muchos datos de conductividad, creemos que deben buscarse nuevas ideas en este campo que conduzcan a la fórmula [1].

Hemos emprendido esta tarea con el análisis del significado de la ecuación [4] y de las interacciones iónicas en solución.

Según los estudios que hemos realizado hasta ahora, parece ser que hay que admitir o bien un orden estructural en la solución, o bien un mecanismo de traslación de iones según ciertas operaciones de simetría.

RESUMEN

Se ha encontrado una fórmula que permite expresar la relación entre la conductividad equivalente de un electrolito fuerte y su concentración, en un amplio margen de concentraciones (por ejemplo, de 0, a 1 N para los cloruros alcalinoterreos).

SUMMARY

It has been found a function that explain the relation between equivalent conductance of a strong electrolyte and their concentration in a broad interval of concentrations (by example, from 0 to 1 N for the alkaline — earth chlorides).

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. M. FUOSS Y L. ONSAGER, Proc. Natl. Acad. Sci., 41, 274, 1010 (1945).
- (2) R. M. FUOSS Y L. ONSAGER, J. Phys. Chem. 61, 668 (1957).
- (3) R. M. FUOSS, J. Am. Chem. Soc., 79, 3301 (1957).
- (4) R. M. FUOSS Y C. A. KRAUS, J. Am. Chem. Soc. 79, 3304 (1957).
- (5) R. M. FUOSS, J. Am. Chem. Soc., 81, 2659 (1959).
- (6) J. L. DYE, M. P. FABER Y D. J. KARL, J. Am. Chem. Soc., 82, 314, (1959).
- (7) R. A. WYNVEEN, D. L. DYE Y C. H. BRUBAKER, J. Am. Chem. Soc. 5, 4441, (1960).
- (8) K. O. GROVER, J. L. DYE Y C. H. BRUBAKER, J. Am. Chem. Soc., 5, 4445, (1960).
- (9) KORTUM and BOCKRIS, Textbook of Electrochemistry, El sevier Pub. Co. (1951).
- (10) L. L. JENKINS and c. B. MONK, J. Am. Chem. Soc. 72, 2695 (1950).
- (11) BOESEKEN: Recueil des travaux chimique des Pays-Bas, 34, 96 (1915).
- (12) TARTAR and KEYES, Ind. And. Eng. Chem. 13, 1127 (1921).