

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



RECOPIACION DE TECNICAS CONDUCTIMETRICAS DE LABORATORIO

MONOGRAFIA

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA**

JORGE CIRO JIMENEZ OCAÑA

1 9 7 5



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA 1975
PROC. 42-175



QUIMICA

JURADO

PRESIDENTE Prof. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

VOCAL " SILVIA BELLO DE VILLARREAL

SECRETARIO " ESPERANZA SHROEDER


1er. SUPLENTE " SILVIA TEJADA CASTANEDA

2o. SUPLENTE " CARLOS CASTAÑEDA ESTRADA

Sitio donde se desarrolló el tema: México D. F.

182

SUSTENTANTE: JORGE CIRO JIMENEZ OCAÑA



ASESOR DEL TEMA: I.Q. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

Villarreal

" A TODO SER QUE DADO EL DESARROLLO DE SU CONCIENCIA
ENTIENDE CLARAMENTE LA ESENCIA HUMANA Y POR ELLO LUCHA PARA
LOGRAR UNA SOCIEDAD MAS JUSTA."

C O N T E N I D O

	Págs.
INTRODUCCION	1
CONDUCTIVIDAD ELECTROLITICA	
(a).- Conductores electrolíticos	6
(b).- Interacción corriente eléctrica-solución	9
(c).- Unidades eléctricas y leyes de Faraday	12
(d).- Números de transferencia	16
(e).- Conductividad equivalente	19
(f).- Dependencia de la conductividad y su concentración	22
(g).- Dependencia de la conductividad y las condiciones experimentales	27
CELDA DE CONDUCTIVIDAD	31
ELECTRODOS	33
EXPOSICION DE LAS TECNICAS CONDUCTIMETRICAS	
(a).- Método potenciométrico	36
(b).- Puente de Wheatstone	38
(c).- Método de corriente alterna	40
(d).- Técnicas de:	
E. D. Eastman	49
L. V. Andrews y W. F. Martin	52
R. P. Taylor y N. H. Furman	52
R. F. Palmer y A. B. Scott	52
C. D. Ferris	57
E. Villarreal y M. Rodríguez	57

F. P. Anderson, H. C. Brookes, M. C. Hotz y A. H. Spong	60
G. Jones	62
T. Shedlovsky	65
W. F. Luder	68
W. L. Foy y A. E. Martell	68
D. Edelson y R. H. Fouss	70
F. S. Feates, D. J. G. Ives y J. H. Prior	70
H. B. Thompson y M. Rogers	74
G. J. Janz y J. D. E. Mc Intyre	74
R. L. Wershaw y M. C. Goldberg	77
K. Schmidt	79
Serfass	79
F. E. Dickey	82
Laboratorio de Electroquímica, UNAM	82
R. Rosenthal y R. J. Kidder	85
D. E. Johnson y C. G. Enke	85
COMENTARIOS	89
BIBLIOGRAFIA	90

I N T R O D U C C I O N

Existe una constante investigación por parte de ingenieros químicos y químicos en la industria, sobre propiedades que medidas de manera conveniente indiquen la composición en las soluciones. La conductividad eléctrica de una solución es una indicación efectiva de la concentración para una solución electrolítica. Además las mediciones de la conductividad electrolítica tienen gran aplicación en la industria y la investigación química, para obtener importante información en lo que concierne al comportamiento de los electrólitos; en análisis, en determinaciones de : solubilidad, basicidad de ácidos polibásicos, grados de ionización de electrólitos no binarios, grados de hidrólisis; estudios de velocidades de reacciones; y desde luego como se indica al principio, para control o medición continua de las composiciones de las soluciones.

Lo que en realidad se determina experimentalmente es la resistencia de un electrólito al paso de la corriente eléctrica; sin embargo, en lugar de resistencia es costumbre hablar de conductividad, que es su recíproco.

Se pueden hacer diversos análisis por medio de una medición de conductividad. En general, el éxito de una medición depende de relacionar la propiedad de la muestra que se busca para estimar la conductividad de algún ión altamente conductor. -

Por ejemplo, el caústico libre, remanente en las soluciones de-
limpiado de torres se estima observando la disminución de la --
conductividad de la solución. Esto es posible aun en presencia-
de las sales formadas por la neutralización del álcali, porque-
la conductividad del ión hidroxilo es, aproximadamente, cinco -
veces mayor que la de cualquier otro ión. Similarmente, la gran
conductividad del ión hidrógeno permite una estimación del áci-
do libre contenido en los baños ácidos de decapado. La conducti-
vidad cambiante, resultante de la absorción de los gases de com-
bustión en soluciones adecuadas, se emplea para la determina--
ción del carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre individualmente,-
en compuestos orgánicos e inorgánicos. El cambio en la conducti-
vidad, siempre se mide en relación a una solución idéntica que-
no esté en contacto con los productos de combustión. Por otro -
lado, cuando se está comprobando la pureza del agua destilada o
deionizada, destilados de vapor, enjuagues de agua, aguas de --
calderas, o en la regeneración de los intercambiadores iónicos,
es el contenido total de la sal lo que se busca.¹

La conductividad de una solución es función del número to-
tal de iones presentes, de tal manera que es posible determinar
la concentración de una solución de un electrólito simple, o --
las concentraciones combinadas de todo un grupo de electrólitos
en solución.

[Si un electrólito escasamente soluble se ioniza de una ma-
nera simple, es posible calcular su solubilidad a partir de las
mediciones de conductividad. Si s , es la solubilidad, en equiva-
lentes gramo por litro, de una sal dada, y L_s es la conductivi-
dad específica de la solución saturada, entonces la conductivi-
dad equivalente se define como:]

$$\Delta = 1000 \frac{L_s}{s} \quad (1)$$

Si la sal es escasamente soluble, la solución saturada estará tan diluida que la conductividad equivalente no difiere apreciablemente del valor límite a dilución infinita, por lo que es posible escribir:

$$\Delta_o = 1000 \frac{L_s}{s} \quad (2)$$

y

$$s = 1000 \frac{L_s}{\Delta_o} \quad (3)$$

En estas soluciones diluidas la conductividad del agua es una parte apreciable de la conductividad total; por lo que debe restarse de la conductividad total para obtener la contribución de los iones de la sal requerida en la ecuación (3) :

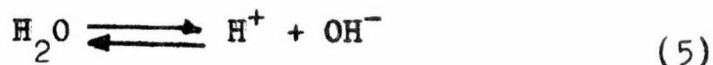
$$L_s(\text{sal}) = L_s - L_s(\text{agua}) \quad (4)$$

Como la conductividad específica L_s puede determinarse experimentalmente, y Δ_o puede derivarse de las conductividades iónicas, es posible calcular la solubilidad de la sal. Este método para determinar solubilidades puede usarse solamente si el soluto sufre disociación simple en iones de conductividad conocida.

La determinación del grado de ionización de electrolitos débiles es un problema de importancia en fisicoquímica y química analítica, ya que de tal información puede calcularse la constante de ionización de los electrolitos. A manera de ilustración, en seguida se presenta la estimación del grado de ionización del agua a partir de datos de conductividad.²

Kohlrausch y Heydweiller hallaron que a pesar de lograr ob

tener agua de una gran pureza en calidad, ésta exhibía aun una pequeña conductividad a distintas temperaturas, (tabla 1). De estos resultados se concluye que el agua es un electrólito débil y que se ioniza según la ecuación:



Aunque realmente los iones están hidratados, en particular el H^+

Tabla 1.- Conductividad específica de agua muy pura.

T °C	LS (mho cm ⁻¹)
0	0.14 x 10 ⁻⁷
18	0.40
25	0.58
34	0.89
50	1.76

Para hallar el grado de ionización del agua α a una temperatura determinada, por ejemplo 25 °C, se necesita conocer Δ y como $\Delta = (\text{LS})(\text{Ve})$, donde Ve es el volumen en centímetros cúbicos que contiene un equivalente de agua, Ve debe ser el peso molecular del agua dividido por su densidad a 25°C. Por lo que :

$$\Delta = (0.58 \times 10^{-7}) \frac{18.016}{0.9971} = 1.05 \times 10^{-6}$$

Δ_0 para el agua es la suma de las conductividades iónicas equivalentes de los iones H^+ y OH^- , $\Delta_0 = 349.8 + 198 = 547.8$, en consecuencia:

$$\alpha = \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1.05 \times 10^{-6}}{547.8} = 1.9 \times 10^{-9} \%$$

Las titulaciones conductimétricas para propósitos analíticos son particularmente importantes y se conocen simplemente como análisis conductimétricos; en ellas, se hace uso de las mediciones de conductividad para detectar los puntos finales de las reacciones analíticas.⁴

La ejecución de un análisis conductimétrico es posible solamente si, al final de la reacción analítica, hay un cambio -- marcado en la conductividad: un cambio que sirve realmente para detectar el punto final de esa reacción. De hecho, si se añade un reactivo adecuado a la solución que se va a analizar, la composición de la solución original cambia tanto cualitativamente como cuantitativamente. Por lo que, será posible observar un -- cambio en la conductividad si las especies químicas añadidas o formadas por la reacción tienen diferentes movibilidades. Si se usa un reactivo adecuado, hay un cambio repentino en el modelo de la conductividad al final de la reacción; este cambio será -- incrementado con sucesivas adiciones de reactivo. Construyendo la gráfica de conductividades, como ordenadas, contra volúmenes respectivos de reactivo añadido, los puntos caerán sobre dos ramas, a través de los cuales pueden dibujarse dos líneas rectas. El punto final de la reacción corresponde al punto de intersección de estas líneas. Las curvas de titulación son de diferen--tes tipos, dependiendo de la reacción en particular.

La importancia de las mediciones de la conductividad de soluciones electrolíticas, justifica el gran número de aparatos -- construidos para este fin, en lo que va del siglo, todos tratando de evitar al máximo las fallas, y al mismo tiempo, elevando el grado de precisión y sencillez.

CONDUCTIVIDAD ELECTROLITICA

Conductores Electrolíticos²

[El flujo de la corriente eléctrica a través de un conductor involucra una transferencia de electrones desde un punto de más alto potencial negativo a uno de más bajo. Sin embargo, el mecanismo de la transferencia no es el mismo para todos los conductores.]

[En los conductores electrónicos,] llamados también de prime ra clase, [como son los metales sólidos o fundidos, ciertas sales sólidas y ciertas formas de carbón,] la conducción se lleva a cabo por una emigración directa de electrones a través del conductor bajo la influencia de un potencial aplicado. Un metal consiste de una malla relativamente rígida de iones positivos y un sistema de electrones móviles separados de los átomos. Aquí los átomos o iones que constituyen el conductor no intervienen en el proceso, y excepto por una vibración sobre sus posiciones medias de equilibrio, permanecen estacionarios; el flujo de electricidad no es acompañado de un apreciable movimiento de átomos o iones.

[Tratándose de conductores electrolíticos,] llamados también de segunda clase o electrólitos, [en los cuales se incluyen soluciones de electrólitos fuertes y débiles así como sales fundidas y algunas sales sólidas (cloruro de sodio y nitrato de pla-

ta), la transferencia de electrones se lleva a cabo por una emigración de iones. Es decir las cargas eléctricas son transportadas por iones, partículas materiales cuya emigración, bajo la acción de la tensión eléctrica, da origen al movimiento de las cargas o sea la corriente eléctrica. Esta emigración involucra además de una transferencia de electricidad, un transporte de iones de una parte del conductor a otra. En estos conductores el flujo de la corriente es siempre acompañado por reacciones químicas en la superficie entre los conductores de primera y segunda clase, en la cual ocurre un cambio del mecanismo de conducción.

Los conductores electrolíticos son siempre compuestos químicos, nunca elementos, ya que ellos deben ser capaces de producir iones cargados opuestamente, lo cual obviamente no puede suceder con los elementos.

Para pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito, se insertan en la solución dos piezas de metal (o carbón) que vienen a constituir en presencia de sus iones sistemas conocidos como electrodos, y estos son conectados a la fuente de fuerza electromotriz.

La figura 1 muestra el flujo de la corriente a través de una solución electrolítica. El electrodo en el cual entra la corriente positiva a la solución es llamado electrodo positivo o ánodo (del griego: ana, arriba), mientras que en el cual la corriente sale es conocido como electrodo negativo o cátodo (del griego: cata, abajo). Los iones de carga positiva se mueven a través de la solución en la dirección de la corriente positiva, esto es, hacia el cátodo, estos iones se llaman cationes. Similarmen^{te} los iones negativos viajan en la dirección opuesta, ha

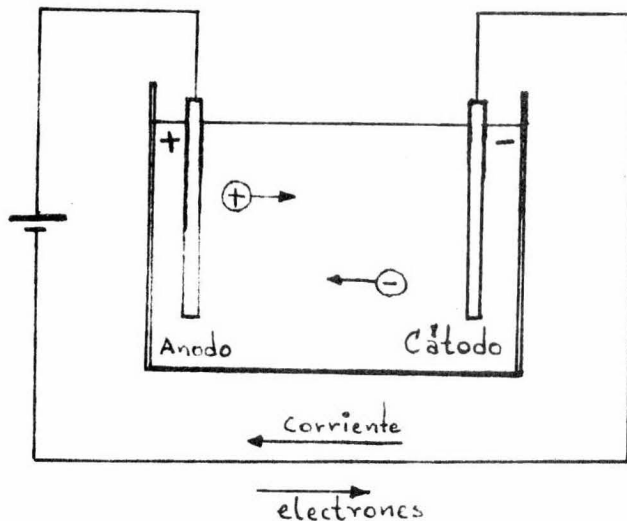


FIGURA 1.

cia el ánodo, y se llaman aniones. La función de la fuerza electromotriz es dirigir los iones a los electrodos adecuados, así como causar un movimiento de electrones, fuera de la celda, desde el ánodo al cátodo. Por lo que el flujo de corriente es acompañado por una deposición de electrones en el ánodo y la transferencia de ellos, a través del alambre externo, hacia el cátodo. En la solución los aniones dan electrones al ánodo, mientras el mismo número de electrones son tomados del cátodo por los cationes. Aniones y cationes al efectuar las operaciones anteriores se neutralizan, llegando a separarse de la solución.

Si dos placas de un metal adecuado, como platino, son sumergidas en una solución de un cloruro alcalino y conectadas con las terminales de una fuente de electricidad de una tensión suficientemente alta, se encontrará que una corriente pasa a través de la solución. Efectuándose además una serie de reacciones químicas provocadas por la corriente eléctrica. Este experi

mento si es repetido con ácidos o bases da los mismos resultados. Por ejemplo, si se hace pasar corriente a través de una solución de ácido clorhídrico habrá una evolución de cloro gaseoso en el ánodo y de hidrógeno gaseoso en el cátodo. Repitiendo el experimento con una solución de sulfato de cobre y placas de cobre, el cobre metálico se depositará en el cátodo y el cobre del ánodo se disolverá.⁵

En los casos anteriores es posible observar hasta qué punto ocurre la reacción química provocada por el paso de la corriente. [Se ha encontrado que estas reacciones se llevan a cabo exclusivamente en la superficie entre la solución y el electrodo. Estas son llamadas reacciones primarias, ya que son provocadas directamente por el paso de la corriente.] En casos mas complejos, tales como los que involucran la solución de un cloruro alcalino, puede observarse la existencia de otras reacciones químicas en el resto de la solución, las cuales son provocadas indirectamente por el paso de la corriente. De hecho, éstas se llevan a cabo, aun en ausencia de un flujo de corriente, cuando las sustancias formadas por la reacción primaria se ponen en contacto. Estas son llamadas reacciones secundarias. [Las reacciones primarias son las que ocurren entre las partículas originalmente presentes en la solución y las cargas eléctricas que toman o ceden al circuito externo; mientras que las reacciones secundarias involucran inicialmente sustancias formadas por las reacciones primarias. Estas sustancias pueden reaccionar entre ellas mismas, con las partículas originalmente presentes en la solución, con las placas metálicas, con el disolvente o con las cargas eléctricas del circuito externo.]

Interacción corriente eléctrica-solución.³- Es necesario ha

cer notar que durante el proceso de interacción corriente eléctrica-solución electrolítica son determinantes las condiciones y el tipo de corriente aplicada. Presentándose por ello cuatro casos mas generales:

I.- Aplicación de corriente directa a un potencial superior al de descomposición.

II.- Aplicación de corriente alterna a un potencial superior al de descomposición.

III.- Aplicación de corriente directa a potenciales crecientes, desde un valor inicial igual a cero hasta el potencial de descomposición.

IV.- Aplicación de corriente alterna de radiofrecuencia.

I.- En este caso la interacción provoca cambios fundamentales de tipo fisicoquímico en la solución, dando lugar a cuatro etapas:

a).- Orientación por atracción electrostática de los iones y moléculas polares debido a la diferencia de potencial entre los electrodos.

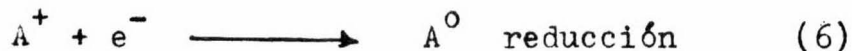
b).- Difusión iónica hacia los electrodos.

c).- Los iones rodean al electrodo para interaccionar con él y es aquí donde pueden presentarse dos fenómenos:

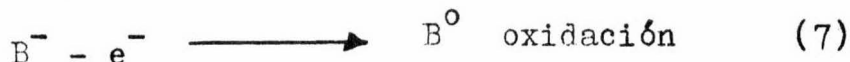
Si la velocidad de difusión es mayor que la velocidad de -

interacción de los iones con los electrodos, se acumulan cargas opuestas a la polaridad del electrodo, presentándose el fenómeno de polarización.

Si ambas velocidades están en equilibrio, se efectúa la --
reacción



en un electrodo y en el otro



d).- Las especies reducidas y las oxidadas tienden a separarse de la solución, ya sea depositándose en el electrodo, separándose mecánicamente del electrodo, evolucionando o, reaccionando con el electrodo.

II.- Si el fenómeno anterior se efectúa con corriente alterna, la presentación de las etapas del caso anterior depende de la frecuencia de la corriente que se aplica sobre la solución.

Con corriente de 50 a 60 Hz, se llevan a cabo las cuatro etapas del primer caso, pero las reacciones de oxidación y reducción en los electrodos se realizan en forma alternada. A frecuencias mayores se deja de presentar la etapa de separación.

Con corriente de 800-1000 Hz o de mayor frecuencia las --- reacciones de oxidación y reducción son reversibles; no se presenta la cuarta etapa. La alternación de la corriente hace que los electrodos actúen como ánodo y como cátodo en forma alternada, no dando lugar a la cuarta etapa y evitando la electrólisis como fenómeno de descomposición.

Por lo que si se quiere pasar por una solución una corriente eléctrica con un voltaje superior al de descomposición sin llegar a ésta, deberá ser una corriente con una frecuencia mayor de 800-1000 Hz.

III.- Aplicando una corriente directa con aumento progresivo de voltaje, desde cero hasta el potencial de descomposición, mientras el voltaje no exceda dicho potencial no se realizan las reacciones de óxido-reducción y la solución se comporta como un conductor electrónico. Aunque la etapa c se encuentra prácticamente anulada, esto se debe a que solamente circulan los electrones "libres" absorbidos en las atmósferas de las especies en solución, adquiriendo carga y por lo tanto siendo atraídas por el electrodo positivo. Cuando se llega al potencial de descomposición la intensidad de la corriente sufre un gran incremento iniciándose el proceso de oxido-reducción y la realización de las dos últimas etapas del primer caso.

IV.- Cuando la solución es atravesada por una corriente de radiofrecuencia, la interacción es tan reducida que la etapa de oxido-reducción se elimina, es más, los electrodos pueden estar fuera del recipiente y el fenómeno se realiza por la penetración de longitudes de onda muy cortas.

Unidades eléctricas y Leyes de Faraday.⁵

Unidades eléctricas, - [La energía eléctrica es una función de dos factores: la intensidad de la corriente y la diferencia de potencial.] La extensión de un cambio ocurrido en el contenido de energía de un sistema es determinado por ambos factores; pero la posibilidad del cambio solamente la determina la dife--

rencia de potencial.

La intensidad de la corriente eléctrica (I) es definida como la velocidad a la cual la electricidad fluye a través de un conductor o circuito. La unidad de la intensidad de corriente - en el sistema MKS absoluto es el ampere; que se define como una corriente eléctrica de tal magnitud que mantenida entre dos conductores rectos paralelos de longitud infinita y de sección transversal despreciable, a una distancia de un metro en el vacío, puede producir entre los conductores una fuerza de 2×10^{-7} newtons por metro de longitud.

La unidad de carga eléctrica en el MKS absoluto es el coulomb; que se considera igual a la cantidad de electricidad transportada en un segundo a través de cualquier sección transversal de un circuito por una corriente de un ampere.

Diferencia de potencial ($V_a - V_b$) entre dos puntos a y b de un campo eléctrico es el trabajo necesario para trasladar a una carga eléctrica positiva unitaria desde un punto a otro. La unidad de diferencia de potencial en el sistema MKS absoluto es el volt; que es igual a la diferencia de potencial que existe entre dos puntos de un campo, cuando para llevar una carga de un coulomb de un punto al otro se desarrolla un trabajo de un joule.

[La resistencia eléctrica es una cantidad, análoga a la fricción, en un conductor, que determina la diferencia de potencial requerida para mantener una corriente eléctrica dada a través de él. Esta definida por la ley de Ohm:

$$\frac{V_a - V_b}{I} = R \quad (8)$$

donde R es la resistencia eléctrica; cuando $V_a - V_b = 1$ volt y la $I = 1$ ampere, R es unitaria y vale un ohm (Ω).

La energía eléctrica es caracterizada como el producto de la tensión eléctrica o diferencia de potencial y la cantidad de electricidad. La unidad de la energía eléctrica es el volt-coulomb o joule, y es igual a la energía gastada en un segundo por un ampere en un ohm.

Como la potencia representa la cantidad de energía por unidad de tiempo, la unidad de ella es el volt-ampere o Watt y es equivalente al trabajo hecho a la velocidad de un joule por segundo.

Leyes de Faraday⁴. - Faraday propuso que a los conductores en los cuales el paso de una corriente fuera acompañado por una emigración simultánea de materia se les llamara electrólitos, y que al fenómeno provocado por el paso de una corriente bajo la acción de una diferencia de potencial aplicada exteriormente a los conductores de este tipo, y las reacciones químicas asociadas se le llamara electrólisis.

En las investigaciones del fenómeno de electrólisis, Faraday (1833) encontró ciertas relaciones entre la cantidad de electricidad que pasa a través de un electrolito y la cantidad de cualquier material liberado en el electrodo. Los resultados encontrados por Faraday se consideran en la forma de las dos leyes de la electrólisis, como sigue:

1.- La cantidad del cambio químico producido por una corriente eléctrica, es decir, la cantidad de cualquier sustancia depositada o disuelta es proporcional a la cantidad de electricidad pasada.

2.- Las cantidades de sustancias diferentes depositadas o disueltas por la misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes químicos.

Combinando las dos leyes se llega a la conclusión de que el peso p (gramos) de material depositado o disuelto en un electrodo es proporcional a $(I)(t)(e)$, donde I (amperes) es la intensidad de corriente, t (segundos) es el tiempo y e (gramos) es el peso equivalente del material. Esto se expresa como sigue

$$p = \frac{(I)(t)(e)}{F} \quad (9)$$

donde $1/F$ es la constante de proporcionalidad. Si el peso de sustancia depositada o disuelta es igual al peso equivalente, F será igual a $(I)(t)$. Entonces, F recibe el nombre de faraday y es la cantidad de electricidad que debe pasar para depositar o disolver un gramo equivalente de cualquier sustancia. Esta cantidad de electricidad es siempre la misma, independientemente de la naturaleza de la sustancia depositada o disuelta. Su valor determinado es $F = 96\,495.6 \pm 1.1$ coulombs.

La ecuación (9) tiene aplicación en la medición de cantidad de electricidad o intensidad de corriente que pasa por un sistema; el aparato usado para este propósito es conocido como coulombímetro.

Además de su valor práctico, las leyes de Faraday tienen un significado teórico importante. La descarga en un cátodo o formación en un ánodo, de un gramo equivalente de cualquier ion requiere el paso de un faraday de electricidad; por lo que es razonable suponer que esto representa la carga llevada por un gramo equivalente de cualquier ion. Si el ion tiene una valencia z , entonces una mole o ion gramo de estos iones contiene z -gramos equivalentes, y consecuentemente llevarán z faradays, es decir, zF coulombs. El número de iones individuales en un ion gramo es igual al número de Avogadro; por lo que, la carga eléctrica llevada por un ion simple es igual a zF/N . Como z es un entero, la carga de electricidad llevada por un ion simple es un múltiplo de una carga unitaria fundamental cuyo valor es F/N . Este resultado, derivado de las leyes de Faraday, implica que la electricidad, como la materia, es atómica en naturaleza, y que F/N es el "átomo" o unidad de carga eléctrica. Hay muchas razones para identificar esta carga unitaria con la carga de un electrón.

Una consecuencia final de las leyes de Faraday debe mencionarse; como cantidades equivalentes de iones diferentes son descargados en el ánodo y cátodo, para una corriente dada, se concluye que, cuando una solución es electrolizada el número de electrones tomados por los cationes en el cátodo debe ser igual al número dejado simultáneamente en el ánodo. Y éste deberá ser igual al número de electrones que pasan a través de la conexión externa del ánodo al cátodo.

Números de transferencia.⁵ - A pesar de que los iones positivos y negativos son descargados en cantidades equivalentes en los dos electrodos, estos iones no se mueven necesariamente a -

la misma velocidad hacia el cátodo y ánodo, respectivamente, -- cuando se aplica una fuerza electromotriz. Además, la cantidad de electricidad llevada por segundo por cada una de las especies iónicas en solución depende de la velocidad con la cual -- los iones emigran bajo la influencia de la tensión eléctrica, y de la carga específica llevada. La carga total llevada por un equivalente es siempre constante y es la misma para los dos iones de carga opuesta, ya que la solución es eléctricamente neutra. Por lo que, la cantidad de electricidad llevada por segundo por cada uno de los dos iones puede ser la misma si las velocidades de emigración efectiva de los dos iones son iguales.

La velocidad de un ion bajo la acción de un campo eléctrico es constante, y se denomina movilidad eléctrica, que se indica por el símbolo u_+ para los cationes y u_- para los aniones.

Considerando la figura 2, que representa un recipiente --- electrolítico que contiene un número equivalente de iones univalentes positivos y negativos, indicados por los signos mas y menos. Al principio de la electrólisis, el estado de la solución --- estará representado por la figura 2I. Suponiendo que solamente los cationes son capaces de moverse bajo la influencia de un potencial aplicado, y que dos de estos iones se mueven de izquierda a derecha en un tiempo dado, el estado alcanzado será entonces como el de la figura 2II. En cada electrodo se descargan -- los dos iones no apareados, entregándose dos electrones al ánodo y tomándose el mismo número del cátodo. Por lo que se observa, que aunque solamente se asuma que los iones positivos son --- capaces de moverse, se descargan cantidades equivalentes de iones positivos y negativos en el cátodo y ánodo respectivamente. Esto sucede en ciertos electrólitos fundidos y sólidos, donde -

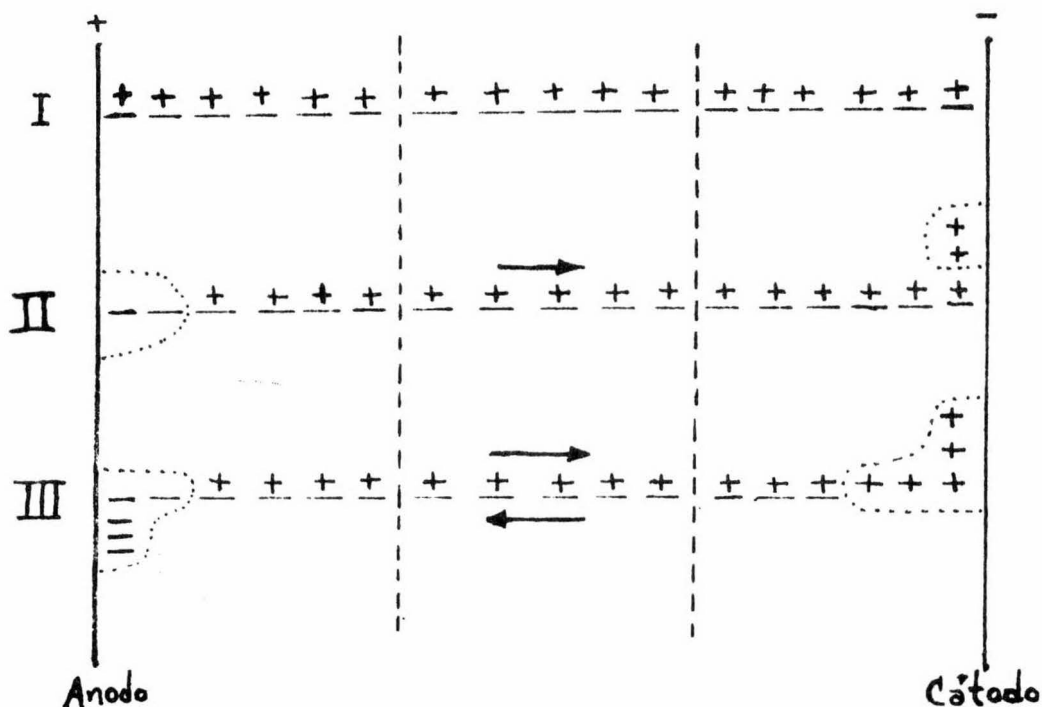


Figura 2.

toda la corriente es llevada por los cationes; por ejemplo, en el bromuro y el cloruro de plata sólidos y el cloruro de sodio, donde los iones positivos llevan la corriente, y en el cloruro de bario y el cloruro de plomo donde toda la corriente es llevada por los iones negativos. Ahora si, mientras los cationes se mueven en una dirección, tres aniones llevan electricidad en la dirección opuesta, de tal manera que las movibilidades iónicas estén en razón de 2 a 3, el resultado será como se ve en la figura 2III. Cinco iones, o sea la suma de 2 y 3, se descargan en cada electrodo, en lugar de la diferencia en movibilidades de los iones. Resultados exáctamente análogos se obtendrían para cualesquiera velocidades de los dos iones, por lo que no hay dificultad en correlacionar las leyes de Faraday con el hecho de que los iones cargados opuestamente en una solución tengan movi-
lidades diferentes.[†]

Considerando los casos anteriores se observa que, de cualquier selección particular de las movilidades eléctricas iónicas, el número total de iones descargados, y a la vez la cantidad total de electricidad llevada a través de la solución, es proporcional a la suma de las movilidades de los dos iones. Como u_+ es la movilidad eléctrica de los cationes y u_- la de los aniones en la misma solución, y bajo las mismas condiciones, la cantidad de electricidad que pasa será proporcional a la suma, $u_+ + u_-$. La cantidad llevada por cada ion es proporcional a su propia movilidad es decir a u_+ ó u_- , según sea el caso, y la fracción de la corriente total llevada por cada especie iónica, llamada número de transferencia esta dada por

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{y} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (10)$$

por lo que $t_+ + t_- = 1$, donde t_+ y t_- son los números de transferencia de los cationes y aniones, respectivamente, en el electrolito dado. Es evidente de la ecuación (10) que la velocidad mas rápida de un ion con respecto a la del otro hará mas grande la fracción de la corriente total llevada por el primero.

Conductividad Equivalente.³

La conductividad eléctrica de un conductor es definida como el recíproco de su resistencia. La resistencia de cualquier conductor es directamente proporcional a su longitud, l , e inversamente proporcional al area de su sección transversal, A , normal a la dirección de la corriente:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (11)$$

donde ρ es la resistencia específica o resistividad y depende de las características de la naturaleza del conductor, y es definida como la resistencia entre las caras opuestas de un cubo de un centímetro de lado, del material conductor.

De la ecuación (11) la expresión para la conductividad L es:

$$L = \frac{1}{\rho} \left(\frac{A}{\ell} \right) = L_s \left(\frac{A}{\ell} \right) \quad (12)$$

donde L_s es la conductividad específica del conductor, e indica la conductividad de un centímetro de longitud de material que tiene un centímetro cuadrado de area seccional transversal. Si la resistencia es expresada en ohms (Ω) la conductividad será expresada en ohms^{-1} ó mhos (Ω^{-1}).

Aunque la conductividad específica es una propiedad del medio conductor, cuando se comparan las conductividades de soluciones de varios electrólitos es conveniente referirlas a un equivalente, por lo que es necesario definir una cantidad llamada conductividad equivalente Δ como:

$$\Delta = L_s V_e \quad (13)$$

donde V_e es el volumen equivalente, o sea el volumen de solución que contiene un equivalente de soluto, medido en centímetros cúbicos.

Si C es la concentración de una solución en equivalentes por litro, la concentración por centímetro cúbico es $C/1000$ y el volumen que contiene un equivalente de soluto es $1000/C$ es decir V_e ; por lo que:

$$\Delta = \frac{1000 L_s}{C} \quad (14)$$

[La importancia de la conductividad equivalente está en el hecho de que es una medida del poder conductor de todos los iones producidos por un equivalente de electrólito a una concentración dada.]

[La conductividad equivalente de un electrólito se define como la conductividad de un volumen de una solución que contiene un peso equivalente de sustancia disuelta cuando se coloca entre dos electrodos paralelos de un centímetro de separación y lo suficientemente grandes para contener entre ellos a la solución.]

[De acuerdo con lo anterior, para encontrar el valor de la conductividad específica de una solución, se necesita una celda constituida por un par de placas de platino platinado, separadas un centímetro y con un area igual a un centímetro cuadrado, construir todas las celdas así es demasiado laborioso. En realidad se fabrica una celda patrón y las demás que se fabriquen se relacionan con ella por una constante K_c , llamada constante de la celda. De la ecuación (12):

$$L_s = \left(\frac{l}{A} \right) L \quad (15)$$

donde L_s es la conductividad específica real, L es la conductividad medida y (l/A) es K_c y depende de la celda particular usada. Por lo que la constante de la celda se define como:

$$K_c = \frac{\text{conductividad específica real}}{\text{conductividad medida}} \quad (16)$$

y su valor se anota en cada celda comercial construida.]

Dependencia de la conductividad de una solución y su concentración.

Tanto la conductividad específica como la conductividad equivalente de una solución varían con la concentración. En electrólitos fuertes la conductividad específica aumenta marcadamente con el incremento de la concentración. En electrólitos débiles las conductividades específicas empiezan con valores muy bajos en soluciones diluidas y su incremento es más gradual. En ambos casos el incremento de la conductividad es debido al incremento en el número de iones por unidad de volumen de la solución. Solo que en los electrólitos débiles el incremento no es tan grande, por la ionización parcial cambiante del soluto, y en consecuencia la conductividad no varía tan rápidamente como en los electrólitos fuertes.²

Al contrario de la conductividad específica, la conductividad equivalente de electrólitos tanto fuertes como débiles aumenta con la dilución. Esto fue atribuido a una disminución en el grado de ionización cuando aumenta la concentración, según la teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius (1887). Con lo que se hace responsable del cambio en la conductividad equivalente al número de iones producidos de un gramo equivalente de electrólito; suponiendo que las velocidades de los iones no varían apreciablemente con la concentración. Aunque esto puede ser aproximadamente cierto para electrólitos débiles, no lo es para electrólitos fuertes; ya que se observa una variación de sus números de transferencia con la concentración. Por lo que se deduce que la dependencia de las velocidades de los iones con la concentración de la solución es, al menos parcialmente, responsable del cambio en la conductividad equivalente.

Actualmente se acepta que los electrólitos fuertes se ionizan completamente a todas las concentraciones razonables. Lo -- que está de acuerdo con la teoría electrónica de valencia y con los resultados obtenidos del estudio de los cristales de sales por rayos X. Por lo que, [la variación de la conductividad equivalente con la concentración no puede atribuirse a un cambio en el número de iones obtenidos de un gramo equivalente de electrólito, porque éste es constante; en otras palabras, el grado de ionización es igual a la unidad en todas las concentraciones.] - [Entonces la disminución en la conductividad equivalente se debe a la disminución en la velocidad iónica, al incrementarse la -- concentración. Esta es la base de la teoría de la atracción interiónica de la conductividad electrolítica; que se aplica a todo tipo de electrólitos, pero particularmente su importancia es ~~está~~ ligada con los electrólitos fuertes. La base de la teoría en términos simples es que una solución diluida tiene iones bastante separados entre sí relativamente, y por lo tanto, ejercen poca influencia entre ellos. Sin embargo, cuando la concentración se incrementa y los iones se acercan más, la atracción entre iones de carga opuesta provoca una disminución de sus velocidades, y en consecuencia en la conductividad equivalente de la solución.]

El tratamiento cuantitativo de la teoría de atracción interiónica se debe al trabajo de P. Debye y E. Hückel (1923), y de L. Onsager (1926). La idea fundamental en que se basan las deducciones es que como consecuencia de la atracción eléctrica entre iones positivos y negativos, hay, en promedio, mas iones de signo contrario que del mismo signo en la vecindad de cualquier ion. Cada ion puede, por lo tanto, considerarse como si estuviera rodeado por una atmósfera iónica simétrica con una --

carga resultante, cuyo signo es opuesto al del ion mismo. Al aplicarse una fuerza electromotriz, los iones son inducidos a moverse, las atmósferas iónicas cargadas opuestamente se toman algún tiempo para ajustarse nuevamente; el resultado es que los iones tienden a moverse hacia afuera de su atmósfera. Como el ion y su atmósfera tienen cargas opuestas, hay una atracción electrostática entre ellos lo que retarda el movimiento del ion. Este efecto sobre la velocidad del ion es llamado efecto de asimetría.

P. Debye y K. Falkenhagen (1928) predijeron que la existencia del efecto de asimetría debería conducir a una variación de la conductividad de una solución con la frecuencia de la fuente de corriente alterna usada en su medición. A frecuencias bajas, de aproximadamente 10^3 Hz, comúnmente usada, las oscilaciones del campo son suficientemente lentas de tal manera que la asimetría de la atmósfera iónica puede oscilar con las alternaciones del campo aplicado. Si se incrementa suficientemente la frecuencia, las alternaciones ocurrirán también rápidamente para cualquier distorsión que se lleve a cabo y así el efecto de asime--tría estará virtualmente ausente. En consecuencia la fuerza de retardo sobre los iones debida al efecto de asimetría desaparecerá a frecuencias altas de la corriente alterna y la conductividad de la solución será más grande que a frecuencias más ba--jas. Este fenómeno, conocido como la dispersión de la conductividad, se ha observado experimentalmente.

Otro factor que causa un retraso en el movimiento iónico es la tendencia de la fuerza electromotriz aplicada a mover la atmósfera iónica cargada opuestamente, con sus moléculas asociadas de agua de hidratación, en una dirección opuesta a la que -

el ion central se mueve. Por lo tanto, se ejerce sobre el movimiento del ion una influencia de retardo adicional, equivalente a un incremento en la viscosidad del solvente, ya que la atmósfera tiende a arrastrar al ion con ella. Esto se conoce como efecto electroforético, ya que es algo análogo al efecto que se opone al movimiento de una partícula coloidal en un campo eléctrico.

[Kohlrausch (1876) propuso una ecuación que establece la relación entre la conductividad equivalente (Δ) y la concentración (C) de una solución electrolítica, y es:

$$\Delta = \Delta_0 - A\sqrt{C} \quad (17)$$

donde A es una constante y Δ_0 la conductividad equivalente a dilución infinita.]

Onsager considerando los efectos de asimetría y electroforético derivó una expresión general, que es estrictamente válida como una ecuación limitada para electrolitos fuertes, y es:

$$\Delta = \Delta_0 - \left(\frac{e^2 a}{6DKT} \Delta_0 W + \frac{ea(z_+ + z_-)}{300(6\pi\eta)} F \right) \quad (18)$$

donde e = carga del electrón; a = radio efectivo de la atmósfera iónica; K = constante de Boltzmann; D = constante dieléctrica; T = temperatura absoluta; z_+ y z_- = valencias electroquímicas de las especies iónicas individuales; η = viscosidad; y F = un faraday. El valor de W está definido por:

$$W = \frac{z_+ |z_+| |z_-|}{1 + \sqrt{z_+ z_-}} \quad (19)$$

donde:

$$q = \frac{|z_+||z_-| \Delta_0}{(|z_+| + |z_-|)(|z_+|\lambda_{0-} + |z_-|\lambda_{0+})} \quad (20)$$

λ_{0+} y λ_{0-} son las conductividades iónicas equivalentes a dilución infinita.

Para el caso especial de electrólitos uni-univalentes y su poniendo una disociación completa, Onsager derivó la ecuación:

$$\Delta = \Delta_0 - \left(\frac{8.2 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Delta_0 + \frac{82.4}{(DT)^{3/2} \eta} \right) \sqrt{c} \quad (21)$$

la cual puede escribirse como:

$$\Delta = \Delta_0 - (A \Delta_0 + B) \sqrt{C} \quad (22)$$

donde A y B son constantes para un disolvente dado, que dependen solamente de la temperatura. Los valores a 25°C para algunos solventes se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.

solventes	A	B
Agua	0.229	60.2
Metanol	0.923	156.1
Etanol	1.33	89.7

La ecuación (22) es válida experimentalmente para soluciones menores de 10^{-3} normal, por lo que es una ecuación limitada. Para concentraciones más altas, Shedlovsky demostró que si (22) se expresa en la forma:

$$\Delta_0 = \frac{\Delta + B\sqrt{C}}{1 - A\sqrt{C}} \quad (23)$$

el valor de Δ_0 que se obtendrá no es constante y varía con los

cambios en las concentraciones arriba de 10^{-3} N. Si estos valores de Δ_0 son trazados contra C, entonces muchos electrólitos uni-univalentes dan líneas rectas, las cuales intersectan el eje de las conductividades en el valor exacto de la conductividad en el límite. Esto es equivalente a poner la ecuación de la conductividad en la forma:

$$\Delta_0 = \Delta'_0 - \beta C \quad (24)$$

donde $\Delta'_0 = (\Delta + B\sqrt{C})(1 - A\sqrt{C})$, por lo que:

$$\Delta = \Delta_0 - (A\Delta_0 + B)\sqrt{C} + \beta C(1 - A\sqrt{C}) \quad (25)$$

Esta ecuación con un factor empírico β describe bien a la conductividad de muchos electrólitos fuertes uni-univalentes a concentraciones hasta casi de 0.1 N.

E. Villarreal y S. Bello (1964) propusieron una ecuación empírica que puede usarse satisfactoriamente dentro de los límites de concentración usados en la fórmula de Shedlovsky, aunque sin el grado de precisión de ésta, pero con la ventaja de que requiere solamente de un parámetro característico (Δ_0) del electrólito disuelto. La forma general, a 25°C , de la ecuación es:

$$\Delta = \frac{(\Delta_0 - 13.655)e^{-c} - 0.1558(\Delta_0 - 93)e^{-25c}}{(c - 0.0003236)^{-0.02}} \quad (26)$$

Otras ecuaciones empíricas que se han presentado, llevan en general la forma del desarrollo matemático de la ecuación de Onsager con más términos de corrección adicionales.

Dependencia de la conductividad y las condiciones experimentales (Temperatura, viscosidad, presión, campo eléctrico y frecuencia). - La elevación de la temperatura conduce siempre a-

un incremento en la movilidad eléctrica. En consecuencia la conductividad equivalente a dilución infinita muestra el mismo comportamiento, lo cual es característico de los conductores de segunda clase. Esto se debe a que la viscosidad del medio disminuye cuando se incrementa la temperatura de tal manera que los iones encuentran menos resistencia mecánica a su movimiento a través del medio, bajo la acción del campo eléctrico. Sin embargo, la conductividad equivalente de electrólitos a concentraciones finitas, no tiene el mismo comportamiento. Lo que en realidad depende de los coeficientes de conductividad y de la solvatación, los cuales a la vez son funciones de la temperatura. Su comportamiento, especialmente con soluciones concentradas, produce un valor máximo para la conductividad equivalente a temperaturas altas. Este máximo varía a temperaturas altas cuando la concentración tiende a cero, y finalmente desaparece.

La conductividad equivalente a dilución infinita depende esencialmente de la viscosidad del solvente, particularmente a temperaturas no muy alejadas de la temperatura normal. Puede decirse que para el movimiento de los iones que viajan dentro del disolvente, la resistencia aparece más bien como si fuera debida a la fricción entre las mismas partículas del disolvente que a la fricción entre los iones y las partículas del disolvente. Esto puede interpretarse como si se debiera a la formación de una o más capas de moléculas de disolvente que envuelven completamente a los iones y casi los unen a ellas por fuerzas definidas de una naturaleza electrostática. Este fenómeno es llamado en general solvatación, e hidratación en el caso particular de las soluciones acuosas. Y es también una función de la concentración y la temperatura, además, esto explica parcialmente por qué las soluciones diluidas, donde el estado de solvatación pue

de variar como una función de la temperatura, no muestran un -- incremento monótono y simple de la conductividad equivalente si no más bien la formación de un máximo.

De hecho, un aumento en la temperatura o un incremento en la concentración puede causar una disminución de la solvata---- ción, lo cual conduce, en consecuencia, a una disminución del -- grado de disociación y por lo tanto de la conductividad equiva-- lente a ese volumen. La disminución del grado de disociación -- puede ser insuficiente para compensar la caída en viscosidad -- con un aumento en la temperatura solamente. Esto llevaría enton-- ces a la formación de un máximo. A esto se debe añadir el hecho de que la constante dieléctrica del disolvente, y a la vez su -- poder ionizante, es función tanto de la concentración como de -- la temperatura y contribuye a la formación del máximo de conduc-- tividad.

La conductividad también depende de la presión, la intensi-- dad del campo eléctrico y la frecuencia. Los efectos de éstas -- se denotan solamente cuando ellos alcanzan valores muy altos.

Con presiones del orden de 100 atmósferas hay un aumento -- en la conductividad específica, debido al aumento en la concen-- tración, causada por la compresión de la solución; al aumento -- en el grado de disociación (con electrólitos débiles), al cam-- bio en el coeficiente de conductividad causado por variaciones-- de las fuerzas interiónicas, y un cambio en la conductividad -- equivalente a dilución infinita, la cual es inversamente propor-- cional al cambio en la viscosidad del disolvente en tanto que -- la ley de Stokes retenga su validez.

Cuando la intensidad del campo se eleva de un valor del orden de volts-cm^{-1} , o sea el que se mantiene durante las mediciones normales de conductividad, hasta valores de $10^5 \text{ volts-cm}^{-1}$, la conductividad se incrementa cuando otras condiciones permanecen constantes. Esto es el llamado efecto Wien. La conductividad también se incrementa cuando la frecuencia de la corriente se eleva a valores del orden de 10^6 Hz ó mas: efecto Debye-Falkenhagen. Esto se explica así, cuando el campo eléctrico aplicado es tan intenso que la velocidad efectiva de los iones alcanzan valores del orden de decímetros o metros por segundo, cada ion pasa a través del espesor de una atmósfera iónica (del orden de 10^{-8} cm) muchas veces dentro del tiempo de reajuste (del orden de 10^{-9} seg). Por lo que, el ion que emigra pierde virtualmente su atmósfera iónica y no está demasiado sujeto a la acción de retardo que ésta le causa.

Con electrólitos débiles, donde el efecto de las fuerzas interiónicas es pequeño, sin embargo, la intensidad alta del campo eléctrico causa un incremento en su disociación y por lo tanto un incremento en la concentración de iones. Una vez mas la conductividad se elevará.

Similarmente, cuando la frecuencia alcanza un periodo en vibración igual a, o menor que, el tiempo de reajuste o relajamiento el efecto de retardo debido a la formación de una asimetría en la atmósfera iónica, será disminuido o destruido. Aquí también ocurrirá un incremento en la conductividad.

Celda de Conductividad.

Una celda se define como la concepción física de un sistema de oxidación-reducción. Las celdas que se usan en las mediciones de conductividad electrolítica son de diferentes tipos y formas, dependiendo del propósito y de la exactitud requerida.

Debe hacerse notar que desde el punto de vista eléctrico - el conjunto placas-solución de una celda electrolítica actúan como un acoplamiento resistencia-capacidad en paralelo, y en el que la componente de capacidad es mayor a medida que la resistencia de la solución disminuye³. Pero el fenómeno de polarización y la doble capa de electrodos provocan otras formas de impedancia más complicadas en ambos lados, figura 3.

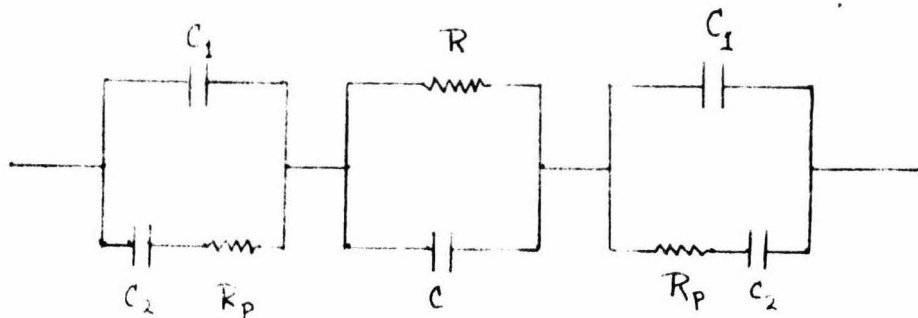


Figura 3.

En la figura 3, C_1 = capacidad de la doble capa; C_2 = capacidad de polarización; y R_p = resistencia de polarización.

Sin embargo, estas formas de impedancia son demasiado variables y puede considerarse fundamentalmente permanente el acoplamiento resistencia-capacidad mencionado antes, cuyo equivalente óhmico está dado por la impedancia $Z_{R/C}$, figura 4. Por lo

anterior:

$$Z_R / C = \frac{R X_c}{\sqrt{R^2 + X_c^2}} \quad (27)$$

y

$$X_c = \frac{1}{2 \pi f C} \quad (28)$$

Donde: X_c = reactancia capacitiva; f = frecuencia de la corriente alterna; y C = capacidad del sistema.

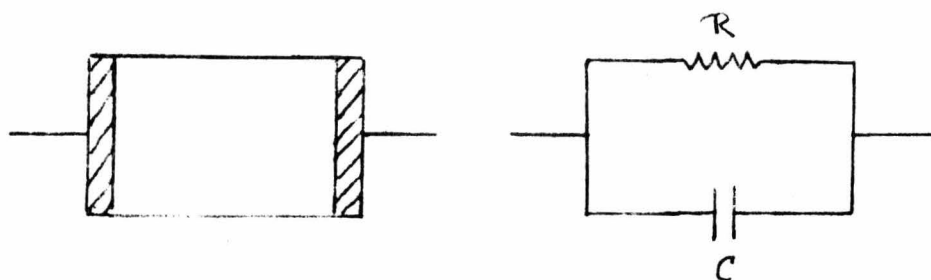


Figura 4.

Las celdas de conductividad son construidas de vidrio, con electrodos de platino o de oro. Para disminuir efectos de polarización los electrodos son cubiertos electrolíticamente de negro de platino; introduciéndolos en una solución de ácido cloroplático con lo que se recubren de una capa delgada de platino finamente dividido.

La figura 5(a) describe una celda sumergible útil para mediciones industriales; la figura 5(b) muestra una celda usada en el laboratorio; y la 5(c) una celda diseñada por Grinnell Jones y colaboradores.

G. Jones considerando apreciaciones de Parker: de que la razón de las resistencias de dos celdas de conductividad, llenas con la misma solución y usando un puente de corriente alterna, no es independiente de la conductividad específica de la --

solución usada; y usando un puente por él diseñado, hace un estudio tratando de encontrar las causas de las variaciones afirmadas por Parker.

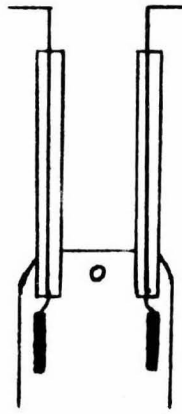
Investigadores anteriores a Jones responsabilizan a la polarización y a la adsorción como las causantes del efecto Parker: pero Jones al usar un puente diseñado tratando de evitar inductancia y capacitancia en él, encuentra que la capacitancia requerida en paralelo en la caja de resistencias del balance de pende principalmente de la reactancia de la celda.

Jones, por sus experimentos, en los que varía la frecuencia de la corriente usada, el grado de platinización en los electrodos, usa diferentes electrólitos; llega a la conclusión de que el responsable del efecto Parker es un "shunt" capacitivo que se forma entre las partes de la celda de polaridad opuesta, el cual hace a la resistencia medida más pequeña que la resistencia real del electrólito entre electrodos. Por lo que, en base a la determinación del error, Jones diseña una celda como la de la figura 5(c).⁸

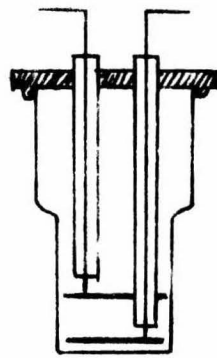
ELECTRODOS

Un electrodo aislado consiste de dos fases en contacto, una fase conductora electrónica y una fase conductora iónica. Una de las condiciones que deben de tratar de satisfacer los electrodos usados en las celdas para mediciones de conductividad es que no sean polarizables.

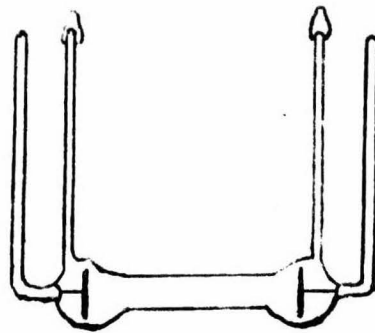
Un electrodo no polarizable es aquél que puede actuar como electrodo de reducción así como electrodo de oxidación sin que-



(a)



(b)



(c)

FIGURA 5

se desvirtue su potencial como consecuencia de cambios en la interfase. Un electrodo idealmente no polarizable se caracteriza por el hecho de que las partículas cargadas pueden atravesar libremente la superficie del electrodo sin ningún obstáculo, mientras que en los electrodos totalmente polarizables no es posi--ble la transferencia de ninguna partícula cargada a través de - la superficie. En la realidad los electrodos están entre estos- extremos.

Los electrodos usados en las celdas de conductividad son - de platino, cubiertos generalmente de una capa de platino negro finamente dividido, platino platinizado: esto tiende a hacer -- que el efecto de la polarización disminuya.

Los electrodos de platino platinizado son electrodos iner-tes. Si un electrodo inerte es sumergido en una solución que -- contiene tanto las formas oxidadas como reducidas de un ion, a- sumirá una tensión eléctrica bien definida y constante que de-- pende de la actividad iónica de las sustancias que toman parte- en la reacción electroquímica. Como, por definición, la reac--- ción siempre involucra el movimiento de cargas eléctricas, el - electrodo que ha perdido toda función química existe solamente- como un conductor metálico, tomando o dando electrones.

EXPOSICION DE LAS TECNICAS CONDUCTIMETRICAS.

En la medición de la conductividad eléctrica de una solución electrolítica puede usarse corriente directa o corriente alterna.

Al utilizar corriente directa la polarización de los electrodos viene a ser un problema; por lo que es necesario una selección de los electrodos adecuada a la solución a medir. Generalmente se usan electrodos de platino, calomel, sulfato mercuroso, quinhidrona o de hidrógeno.

Si se usa corriente directa las mediciones pueden efectuarse por métodos potenciométricos o con alguna forma de puente de Wheatstone. El método potenciométrico tiene la ventaja sobre los métodos de puente en que la resistencia desconocida puede determinarse directamente en función de una sola resistencia estándar y no en función de un conjunto de resistencias de un brazo del puente. Sin embargo, el método potenciométrico es más difícil de usar que el método del puente; ya que requiere que dos corrientes sean mantenidas constantes (la corriente a través de los resistores y la corriente a través del potenciómetro), mientras que el balance de un puente es independiente de la corriente de sus brazos, excepto para efectos de calentamiento.

En el método potenciométrico se mide la diferencia de potencial en la celda y para efectos de comparación la diferencia de potencial entre las terminales de una resistencia estándar conocida. De manera que se establece la relación:

$$R_c = R_e \frac{V_c}{V_e} \quad (29)$$

donde R_c es la resistencia de la celda, R_e el valor de la resistencia estándar, V_c la diferencia de potencial entre las terminales de la celda y V_e la diferencia de potencial entre las terminales de la resistencia estándar. Para medir las diferencias de potencial requeridas se necesita usar un buen potenciómetro. Como es necesario que la corriente a través de las resistencias y a través del potenciómetro sea constante durante la medición, se verifica esto haciendo repetidas mediciones de las diferencias de potencial conectando alternadamente R_c y R_e al potenciómetro. Sin embargo, debe enfatizarse que, a pesar de la posible precisión en la comparación, el valor de la resistencia desconocida no puede ser más exacta que el valor de la resistencia estándar que se usa en la comparación.

Para que una resistencia estándar sea considerada estable se requieren ciertas precauciones, además de que ningún resistor que está expuesto a la atmósfera conserva el mismo valor durante un largo periodo de tiempo. El valor de un resistor depende de su construcción, de las condiciones de su mantenimiento y uso; y del valor mismo del resistor, las resistencias altas son menos estables que las de valores bajos.⁷

Cuando la medición de la resistencia eléctrica de una solución se hace por vía indirecta, como midiendo diferencias de potencial, se tienen que despreciar voltajes o intensidades de corriente muy difíciles de conocer en el circuito, lo que ocasiona falta de precisión en los resultados.

Utilizando corriente directa pueden hacerse las mediciones

de conductividad con alguna forma de puente de Wheatstone. El circuito que se ve en la figura 6, fue descrito por primera vez por Christie en 1833. Sin embargo, fue dado a conocer a través de Wheatstone en 1843, por lo que recibió el nombre de éste. Si se tiene una fuente de corriente directa y se aplica este aparato a la comparación de sus resistencias, una o mas de ellas (A, B, X ó S) se hacen variar en su valor hasta que no exista ninguna diferencia de potencial entre los puntos 2 y 4, de manera -- que ninguna corriente fluya por el galvanómetro G. Entonces se dice que el puente está balanceado, por lo que la diferencia de potencial desde el punto 1 al 2 debe ser igual a la diferencia de potencial entre 1 y 4, y pueden establecerse las relaciones:⁴

$$A I_{ab} = I_{xs} X \quad (30)$$

y

$$B I_{ab} = I_{xs} S \quad (31)$$

dividiendo (30) entre (31) tenemos:

$$\frac{A}{B} = \frac{X}{S} \quad (32)$$

y esta es la ecuación de balance del puente.

Por el gran número de resistencias estándar usadas (cajas de resistencias en los brazos) se tiene la necesidad de hacer una revisión continua de sus valores, así como evitar que la humedad y cambios de temperatura afecten dichos valores; debe cuidarse también de no usar resistores menores de 10 ohms, porque provocan errores por las resistencias de contacto, así como resistencias mayores de 1000 ohms que son muy inestables.⁷

Cuando se determina la conductividad de una solución electrolítica utilizando corriente alterna, en realidad se está de-

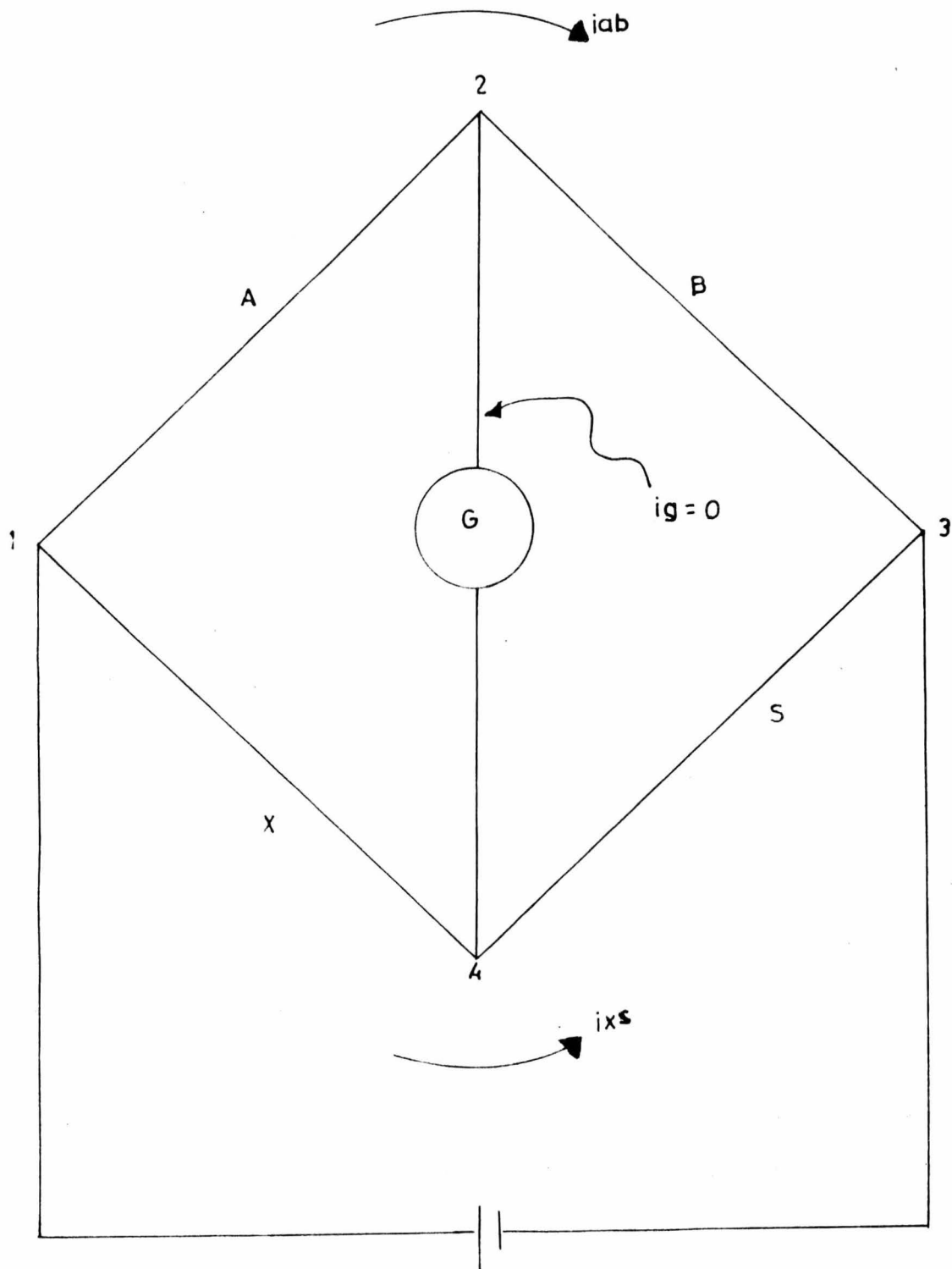


Figura 6

terminando la impedancia del sistema celda-solución y para hacer con precisión todo esto debe utilizarse un circuito como el puente de Wheatstone, que requiere de las siguientes características:³

I.- Alimentación adecuada a base de un oscilador.

II.- Una rama de balance formada por un sistema reactancia capacitancia.

III.- Un detector de punto nulo para corriente alterna.

IV.- Amplia gama de medida.

I.- Para una alimentación de corriente alterna adecuada se necesita un oscilador que nos de una frecuencia deseada.⁷ Los mas usados son los osciladores de tubo al vacío y de frecuencia ajustable. Los tres tipos mas comunes son: de circuito resonante, en el cual la frecuencia de oscilación es mantenida por un circuito armonizado de elementos capacitivos e inductivos; de frecuencia pulsante, en el cual la frecuencia de salida es la diferencia entre las frecuencias de dos osciladores, uno de frecuencia fija y otro de frecuencia ajustable; y de capacitancia-resistencia, en el cual la frecuencia de oscilación es controlada a través de un filtro capacitancia-resistencia en un circuito el cual es altamente degenerativo excepto en la frecuencia que es permitida por el filtro.

El oscilador de circuito resonante es un oscilador convencional estabilizado por una resistencia conectada entre la placa y el circuito de sintonizado. Estos osciladores no son usados en audiofrecuencia, ya que el arreglo de capacitores e inductores necesarios para una sintonización continua y de amplia gama es muy voluminoso y caro.

En el oscilador de frecuencia pulsante la salida de dos osciladores es alimentada a un circuito mezclador y la frecuencia resultante es amplificada. El valor de este oscilador se eleva por el hecho de que con un cambio relativamente pequeño en la frecuencia del oscilador ajustable (por medio de un capacitor variable) puede lograrse una frecuencia de pocos ciclos por segundo hasta un rango completo de audiofrecuencia. Por lo que se cubre un amplio rango de frecuencias por medio de un control sencillo. Su funcionamiento es afectado por la estabilidad de los osciladores individuales, y como los inductores y capacitores del circuito de sintonizado pueden cambiar de valor con la variación de temperatura; deben evitarse precisamente las diferencias de temperatura entre los osciladores. Las características térmicas y eléctricas en ambos osciladores deberán igualarse, y otros elementos que produzcan calor en el circuito deberán arreglarse de manera que sus efectos no sean de consideración sobre los osciladores. Debido a la dependencia de la frecuencia del oscilador y la temperatura, se hace necesario ajustar el sistema de alimentación en cada medición.

Los circuitos necesarios para el control de la frecuencia de un oscilador resultan muy complicados, además el costo de los osciladores para trabajos de precisión es elevado.

Algunos osciladores tienen un campo magnético variable de gran intensidad que produce graves disturbios al inducir corrientes en el puente y el detector, a menos que se coloquen a una distancia considerable del aparato de medición.

Por lo general se requiere que el oscilador proporcione al puente una corriente de unos 20 volts y una frecuencia de 1000 a 2000 Hz, por lo que se puede con un circuito adecuado aprove-

char la corriente de 110 volts y 50 Hz como alimentación del oscilador. El voltaje de la corriente que proporcione el oscilador al puente no debe ser muy alto porque puede producir un sobrecalentamiento en la celda.

II.- En la rama de balance de un puente de corriente alterna deben existir los elementos necesarios para balancear la resistencia y reactancia que existen en la celda. Teóricamente el balance puede obtenerse de tres maneras:

(a).- Para hacer que la reactancia sea cero en la rama del puente que tiene a la celda, se introduce en esta rama una inductancia que compense la capacitancia de la celda, quedando -- por balancear únicamente la resistencia de la celda. Sin embargo, esto tiene los siguientes inconvenientes: es difícil construir una inductancia variable cuya resistencia no cambie apreciablemente con la frecuencia y la montadura; debe aplicarse -- una corrección para la resistencia de la inductancia variable, -- y es difícil determinar esta resistencia a. c. de una manera -- exacta en presencia de la inductancia; y tales inductancias variables tienen un campo magnético variable, el cual influye sobre el resto del puente e introduce errores.

(b).- Puede colocarse en la rama de balance una capacitancia variable en serie con la caja de resistencias; pero esto en la práctica no es útil, ya que la capacitancia requerida es muy grande.

(c).- Colocando una capacitancia variable en paralelo con la caja de resistencias. Esto fue sugerido por Kohlrausch, y es el que generalmente se usa. Pero Jones indica que por la teoría de condensadores este sistema es una fuente de error, considera

que con los capacitores que se emplean, con las resistencias -- que se usan, y frecuencia que se trabaja, se debe determinar si el error introducido requiere de una corrección.

La caja de resistencias es la parte mas importante del --- puente, ya que es el estándar de trabajo del que dependen todas las mediciones. En las cajas de resistencias pueden originarse errores, Jones afirma que la principal fuente de error en ellas está en la pérdida dieléctrica del aislante. Un campo eléctrico alterno a través de cualquier dieléctrico, con excepción del ai re, siempre es acompañado de una disipación irreversible de e--- nergía en forma de calor dentro del medio dieléctrico, esto se llama pérdida dieléctrica, y tiende a incrementar la conductivi dad. Por lo que debe usarse en la caja materiales aislantes de constante dieléctrica pequeña.⁸

Es necesario que la inductancia en la caja sea pequeña, lo que se logra usando resistencias de buena calidad. La histére--- sis y las corrientes parásitas que están asociadas a la induc--- tancia se anulan no usando fierro y evitando la presencia de ma sas de metal de cualquier clase dentro del campo magnético.

En un puente de impedancia tipo Wheatstone, con una fuente de corriente alterna e en una diagonal y un detector sensible - en la diagonal opuesta, figura 7, se obtiene la ecuación de balance aplicando las leyes de Kirchhoff, de manera que⁸

$$Z_6 I_6 + Z_3 I_3 + Z_4 I_4 = 0 \quad (33)$$

$$Z_2 I_2 + Z_5 I_5 - Z_3 I_3 = 0 \quad (34)$$

$$Z_1 I_1 - Z_4 I_4 - Z_5 I_5 = 0 \quad (35)$$

$$I_6 - I_2 - I_3 = 0 \quad (36)$$

$$I_2 - I_1 - I_5 = 0 \quad (37)$$

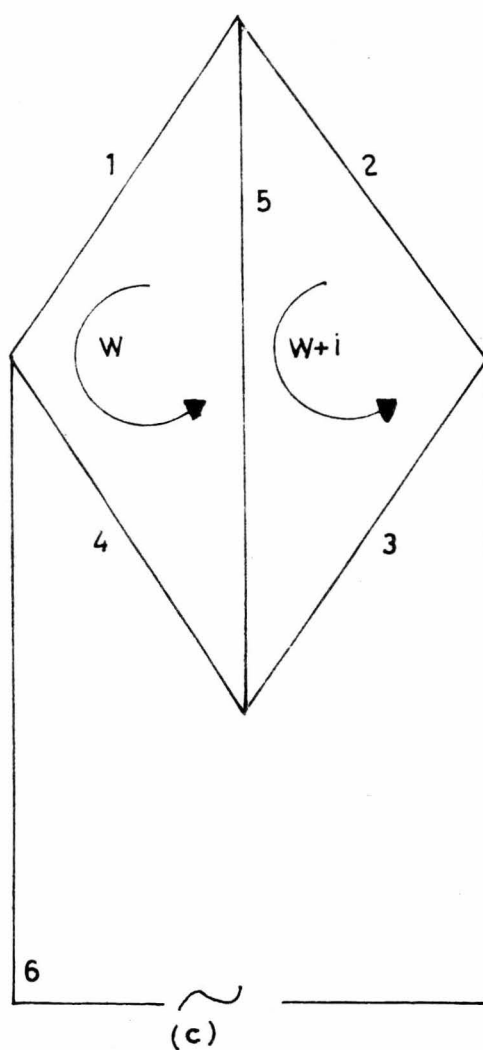
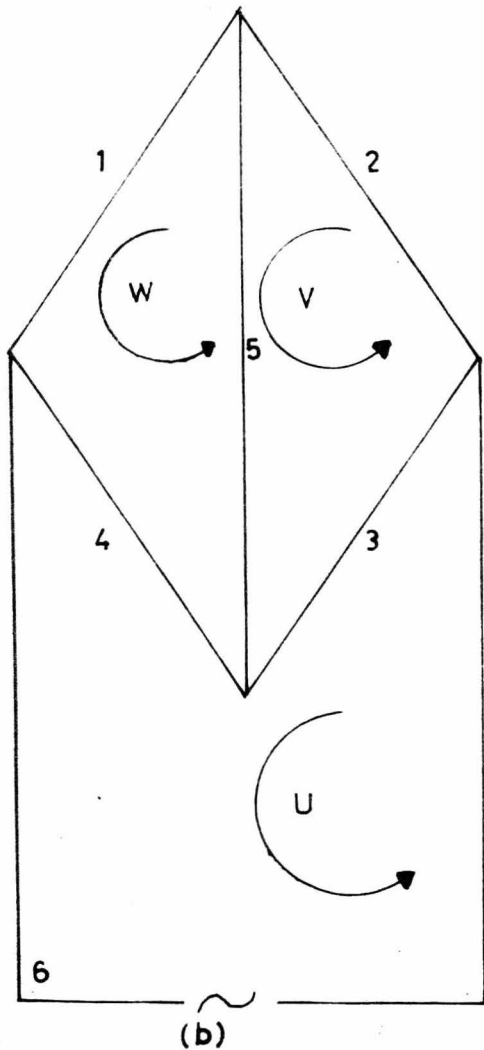
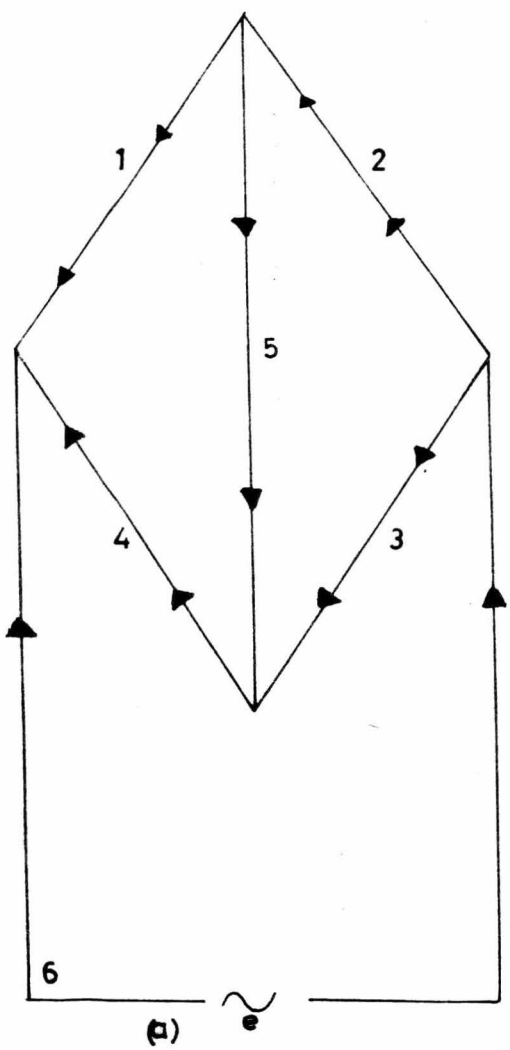


Figure 7

$$I_1 + I_4 - I_6 = 0 \quad (38)$$

son seis ecuaciones independientes con seis incógnitas. Aplicando un artificio matemático sugerido por Maxwell, se supone que una corriente cíclica hipotética fluye en cada red del aparato, de manera que la corriente en cada rama es la diferencia de las corrientes cíclicas de las redes adjuntas, figura 7b, tendremos

$$u(Z_6 + Z_3 + Z_4) - v Z_3 - w Z_4 = 0 \quad (39)$$

$$v(Z_2 + Z_5 + Z_3) - u Z_3 - w Z_5 = 0 \quad (40)$$

$$w(Z_1 + Z_4 + Z_5) - u Z_4 - v Z_5 = 0 \quad (41)$$

Si la corriente del detector es I_5 , por el artificio usado, $I_5 = v - w$, ó $v = w + I_5$ (figura 7c). Sustituyendo y arreglando las ecuaciones:

$$u(Z_3 + Z_4 + Z_6) - w(Z_3 + Z_4) - I_5 Z_3 = e \quad (42)$$

$$-u Z_3 + w(Z_2 + Z_3) + I_5(Z_2 + Z_3 + Z_5) = 0 \quad (43)$$

$$-u Z_4 + w(Z_1 + Z_4) - I_5 Z_5 = 0 \quad (44)$$

La solución de estas ecuaciones para I_5 es :

$$i_5 = \frac{\begin{vmatrix} Z_3+Z_4+Z_6 & -(Z_3+Z_4) & e \\ -Z_3 & Z_2+Z_3 & 0 \\ -Z_4 & Z_1+Z_4 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} Z_3+Z_4+Z_6 & -(Z_3+Z_4) & -Z_3 \\ -Z_3 & Z_2+Z_3 & Z_2+Z_3+Z_5 \\ -Z_4 & Z_1+Z_4 & -Z_5 \end{vmatrix}} = e \frac{-Z_3(Z_1+Z_4)+Z_4(Z_2+Z_3)}{D} = \frac{e(Z_2Z_4-Z_1Z_3)}{D} \quad (45)$$

En el balance $I_5=0$. Entonces la condición de balance es:

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_4 \quad (46)$$

Utilizando el operador de impedancia $Z = Z \angle \phi$, tenemos:

$$Z_1 \angle \phi_1 \cdot Z_3 \angle \phi_3 = Z_2 \angle \phi_2 \cdot Z_4 \angle \phi_4 \quad (47)$$

$$Z_1 Z_3 \angle \phi_1 + \phi_3 = Z_2 Z_4 \angle \phi_2 + \phi_4 \quad (48)$$

por lo que deben de satisfacerse simultáneamente dos condiciones, el balance de magnitudes y el balance de ángulos de fase.- Cuando se tiene un puente en el cual dos de los brazos son resistencias puras, el balance de los ángulos de fase depende de los dos brazos restantes.

III.- Los detectores de punto nulo deben reunir las características siguientes:

1.- Sensibilidad adecuada para cualquier precisión requerida en el balance del puente.

2.- El manejo del detector debe ser fácil, ya que pueden existir periodos largos de operación, en los que la observación y las manipulaciones resulten fatigantes.

3.- La selectividad de la frecuencia es esencial para el balance en puentes sensibles a la frecuencia si la forma de onda del voltaje de alimentación es impura. De no ser así, la selectividad de la frecuencia tenderá a suprimir fms secundarias presentes en el detector, que pueden enmascarar el balance.

4.- La respuesta logarítmica, alcanzada por algunos circuitos de tubo al vacío incrementa la sensibilidad del detector en las proximidades del balance.

5.- Las sobrecargas no deben dañar al detector. Puede protegerse por "shunteo", ya que de otra manera se reduce la sensibilidad en las operaciones preliminares del balance.

6.- El tiempo de respuesta debe ser corto.

El receptor telefónico es usado como detector en el ámbito de audio (200 a 1000 Hz). Tanto la amplitud de vibración del -- diafragma del audífono como la agudeza de oído del observador -- se combinan para determinar la sensibilidad del receptor. Ninguno de estos factores pueden establecerse en términos generales, ya que los diafragmas varían considerablemente en respuesta y -- los observadores varían en cuanto a la agudeza del oído en el -- ámbito de frecuencias en el cual su respuesta auditiva es mas -- grande. Sin embargo, la máxima sensibilidad podrá esperarse por un observador y un receptor telefónico ordinario entre 1000 y -- 2000 Hz.⁷

El galvanómetro vibracional es uno de los detectores mas -- sensibles. Y aunque puede construirse para operar a frecuencias altas como 1000 Hz, se usa generalmente abajo de 300 Hz, donde -- tiene una sensibilidad mas grande que la del receptor telefónico.⁷

El osciloscopio de rayos catódicos puede utilizarse como -- detector; pero requiere de un amplificador para incrementar su -- sensibilidad de voltaje. Aunque el osciloscopio no es un selector de fase por si mismo, su circuito de barrido puede acoplarse a través de un aparato de cambio de fase al generador que su -- ministra al puente, y por ajustes adecuados, el voltaje de desbalanceo aparece sobre la pantalla como una elipse, con el eje -- menor afectado por una componente del voltaje de desbalanceo; -- aunque también, puede usarse un barrido lineal sincronizado y -- el voltaje de desbalanceo aparece en la pantalla como una onda -- estacionaria.⁷

El tubo de rayos electrónicos, también llamado ojo mágico, precedido de un amplificador sirve como detector; es bastante simple y puede usarse particularmente donde se requiere una sensibilidad moderada.

El uso de un amplificador en el detector requiere de ciertas precauciones. Debido a su gran capacitancia con la tierra debe operarse con una línea a potencial de tierra. Si esto no es posible, el detector deberá acoplarse al amplificador conectado a tierra a través de un transformador escudado. Los transformadores que se usen deben ser pequeños, prácticos y estar protegidos magnéticamente y electrostáticamente para evitar acoplamientos.

Entre las primeras determinaciones de la conductividad de soluciones electrolíticas se encuentran las de Sheldon en 1888, quien usó corriente directa y corriente alterna y comparó sus resultados. Sin embargo, fue Kohlrausch (1897), quien hizo las primeras mediciones con exactitud, usando un puente de Wheatstone y una fuente de corriente alterna.

La presentación de las técnicas conductimétricas que estuvieron al alcance de la investigación bibliográfica se hace de la manera siguiente:

I.- Técnicas de corriente directa.

a).- Métodos Potenciométricos.

b).- Algunas formas de puente de Wheatstone.

II.- Técnicas de corriente alterna.

a).- Métodos potenciométricos.

b).- Formas del puente de Wheatstone.

III.- Otras técnicas de medición.

Técnicas de corriente directa.

I-a).- Métodos potenciométricos.

E. D. Eastman determina las conductividades de las soluciones de cloruro de potasio y ácido sulfúrico, usando un aparato como el de la figura 8. La resistencia estándar se conecta en serie a la celda por medio de dos electrodos no polarizables sumergidos en los recipientes A, A. Utilizando electrodos como los anteriores, sumergidos en B, B, se mide la diferencia de potencial en la celda. Para las soluciones de cloruro de potasio se usan electrodos de calomel y para las soluciones de ácido sulfúrico, electrodos de sulfato mercurioso.⁹

El método de L. V. Andrews y W. E. Martin está constituido por un conjunto de dos circuitos diferentes, uno para mediciones sobre soluciones concentradas y el otro para soluciones diluidas; figura 9.¹¹

Por análisis del circuito 1, para soluciones concentradas, se encuentra que la resistencia de la celda (R_c) se expresa así

$$R_c = \frac{R P E_Q}{Q(E_R + E_R^i)} - (R + P) \quad (49)$$

Por lo que, debe determinarse la diferencia de potencial entre las terminales de las resistencias estándar R y Q , (E_R y E_Q); así como medirse la caída de potencial en R ocasionada por la corriente de polarización E_R^i , lo que se hace desconectando -

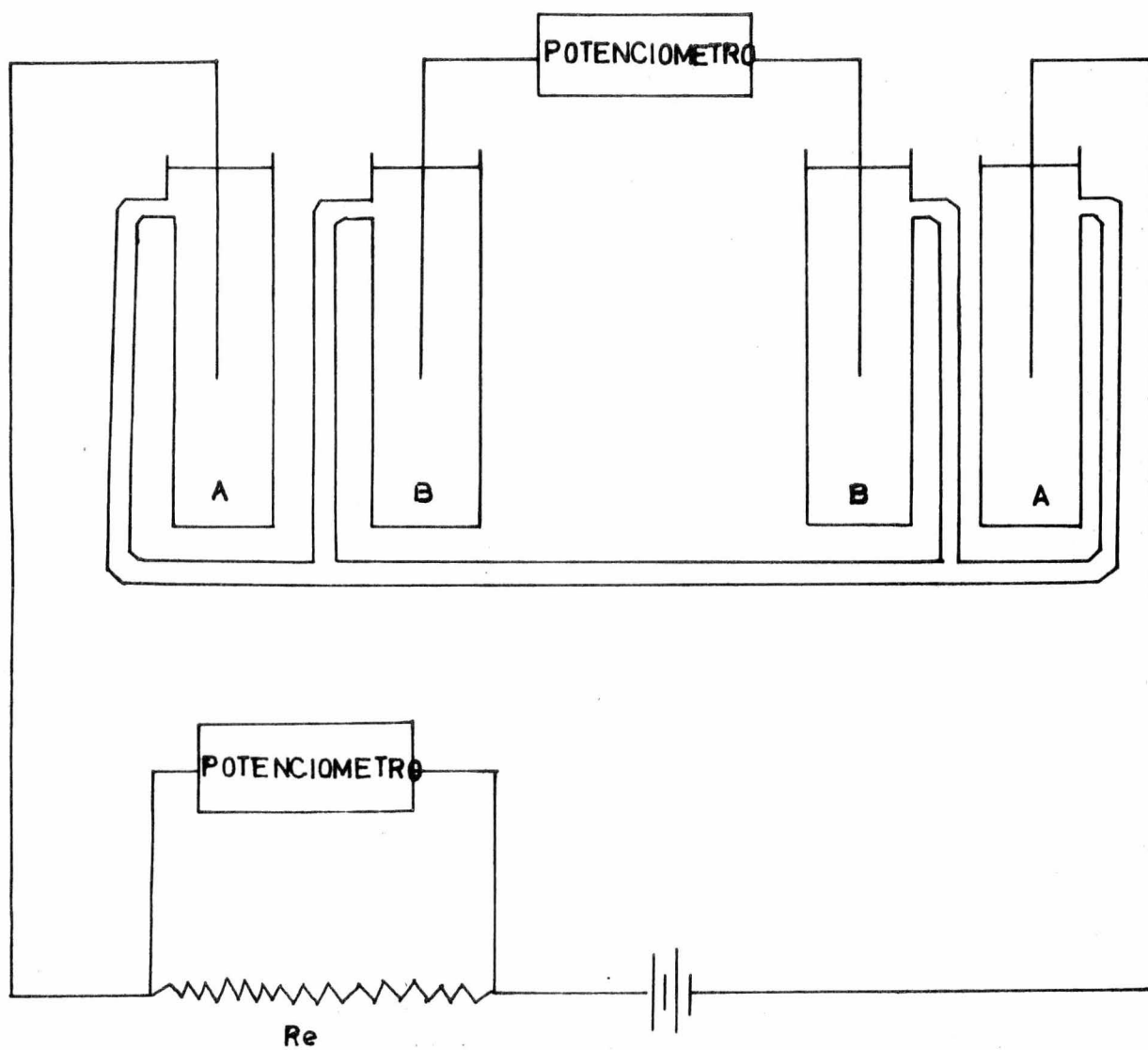


Figura 8

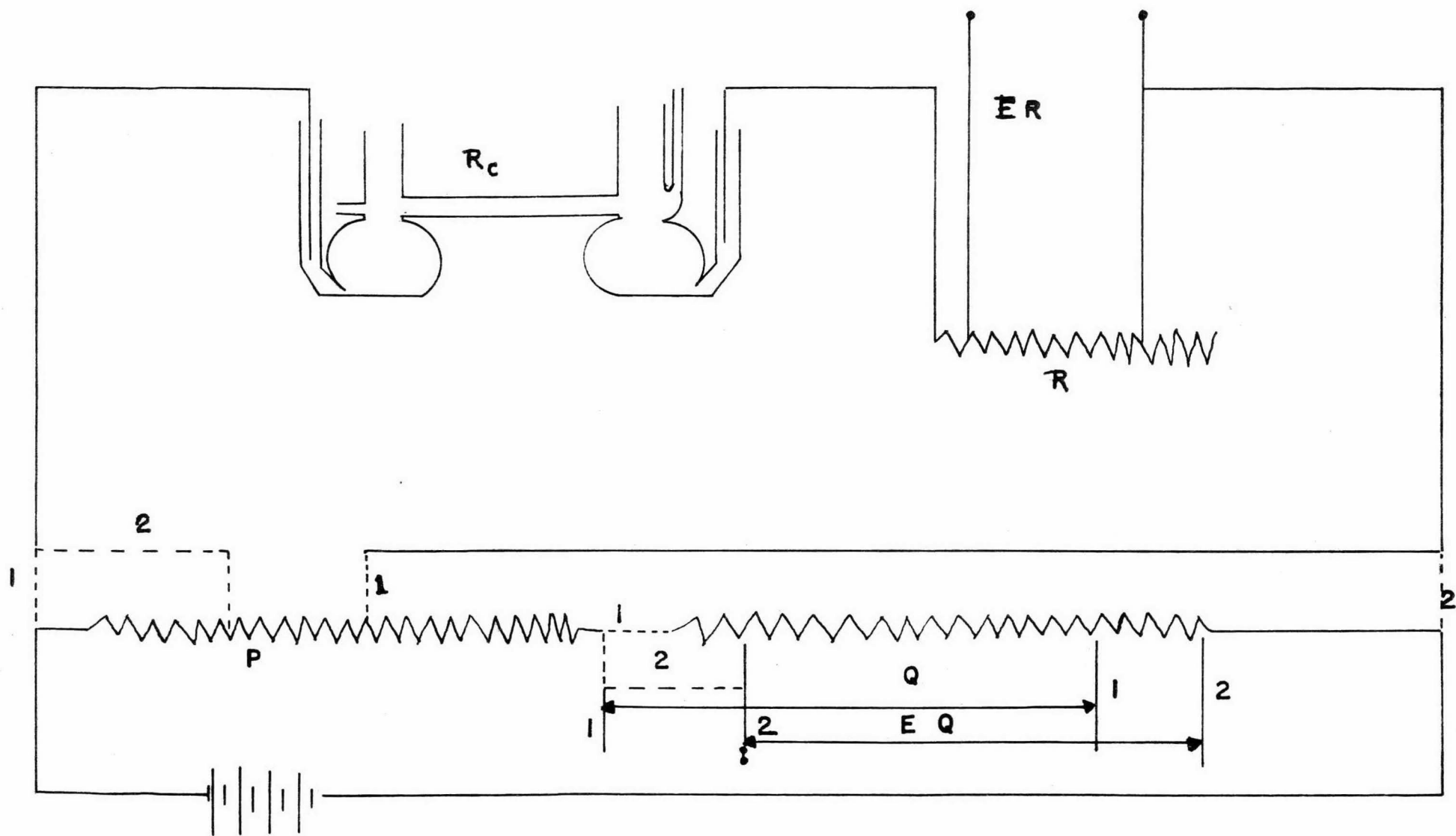


Figura 9

el circuito de la fuente de corriente directa y midiendo con el potenciómetro la caída de potencial en R. P es una resistencia-estándar de valor conocido.

Con el segundo circuito, la resistencia de la celda está expresada por:

$$R_c = \frac{R (P + Q) E_Q}{Q \{E_R + E'_R\}} - R - \frac{E'_R}{E_R + E'_R} (P + Q) \quad (50)$$

En la ecuación (50), Andrews y Martin desprecian el último término del segundo miembro por su valor tan pequeño. En este circuito, son menores los valores de Q y P, y están en paralelo con R_c y R.

En la figura 10 se presenta el método de R. F. Palmer y A. B. Scott. Con este método hicieron mediciones sobre soluciones de cloruro de potasio, usando cuatro electrodos de hidrógeno.¹⁵

En el método de R. P. Taylor y N. H. Furman la celda es un recipiente con cuatro electrodos, dos primarios y dos secundarios. Los primarios son de platino, invertidos para permitir el escape del gas evolucionado durante la reacción electroquímica. Los electrodos secundarios son alambres de tungsteno, que se limpian con nitrito de sodio fundido antes de colocarlos en la celda. Todos los electrodos se conectan al exterior por medio de alambres de cobre; siendo necesario en el caso de los electrodos de tungsteno usar contactos de mercurio entre el tungsteno y el cobre. Como se ve en la figura 11, los electrodos secundarios están muy cerca de los primarios, esto es con el objeto de tener una corriente baja para una diferencia de potencial dada a través de los electrodos de tungsteno.¹⁶

Figura 10

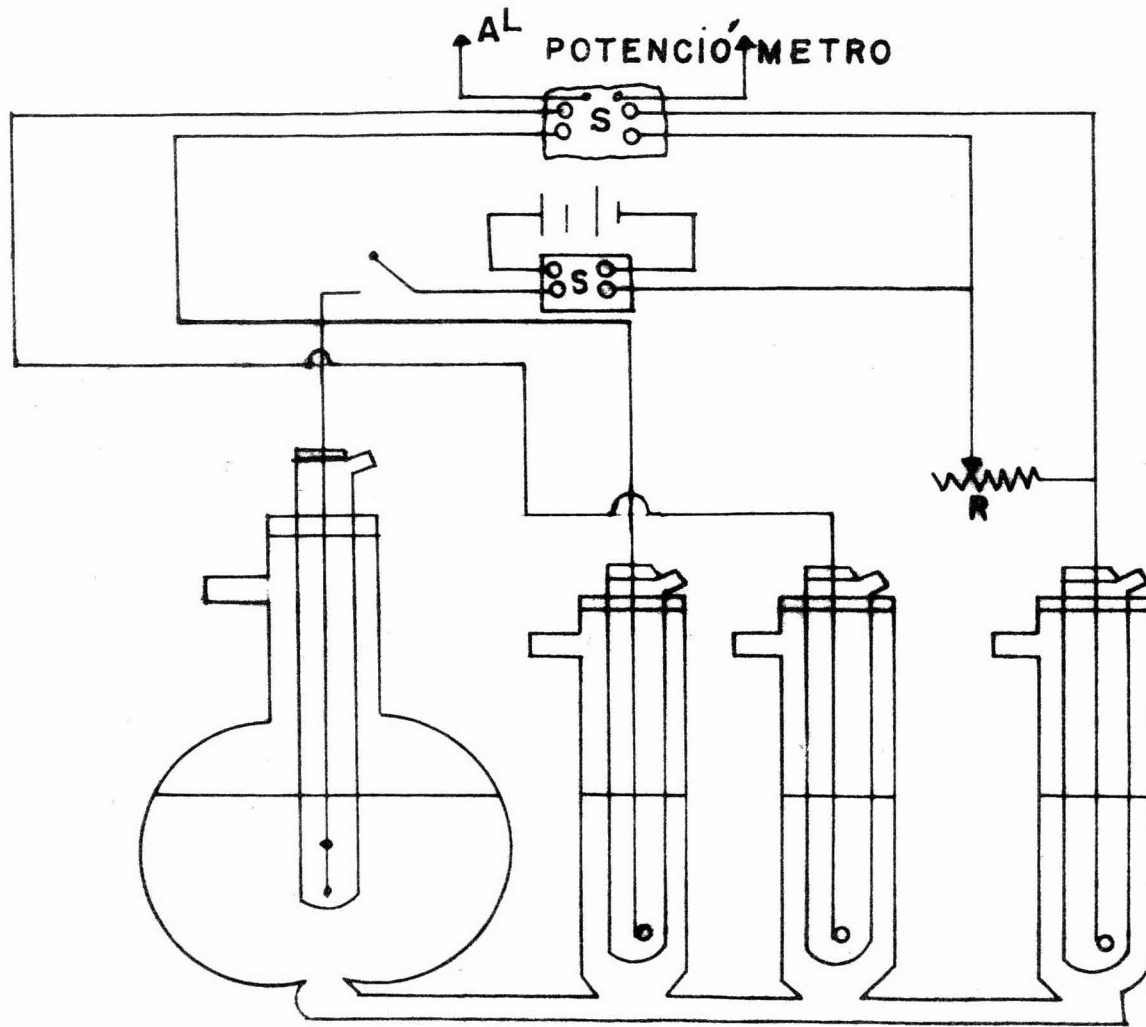
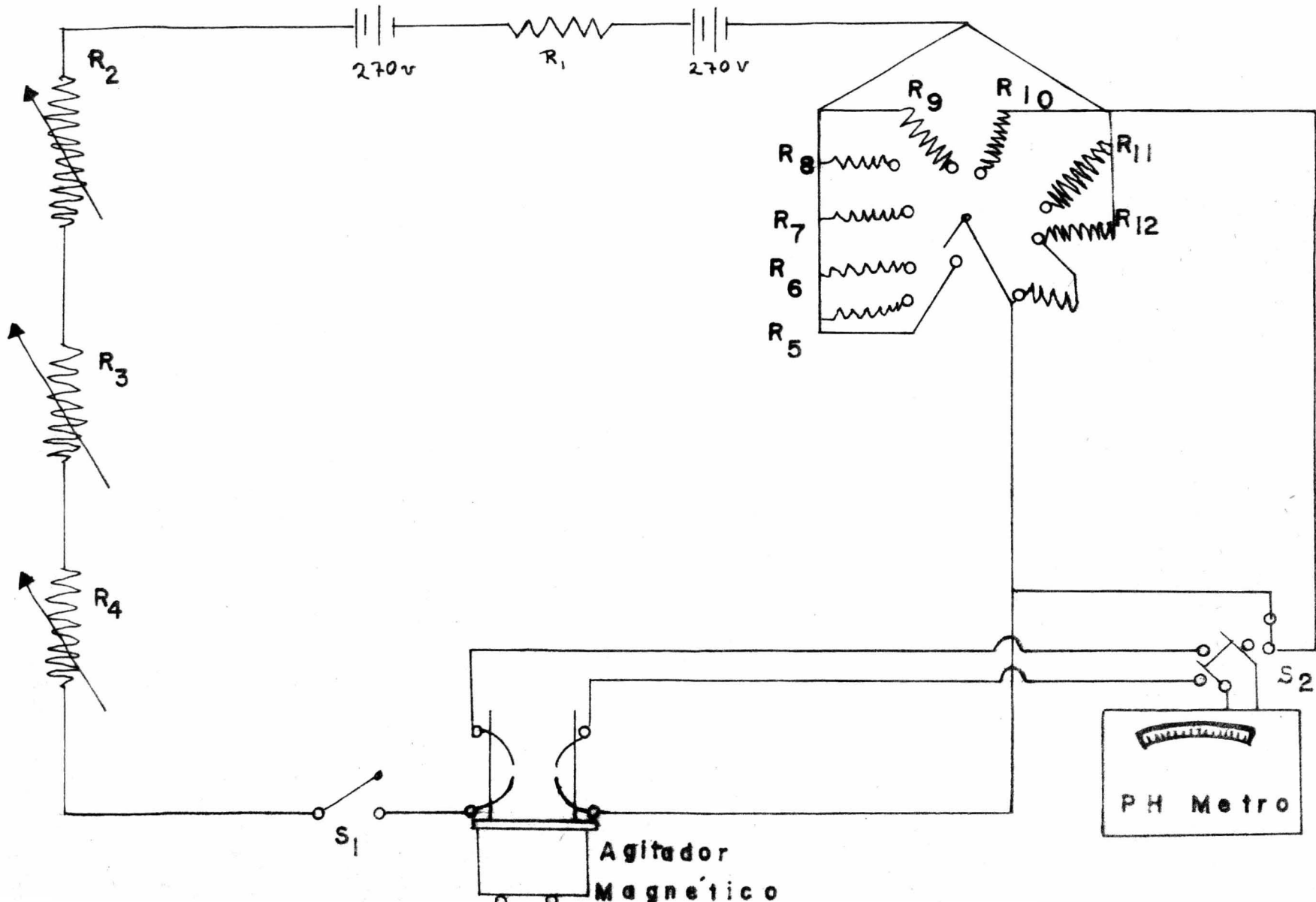


Figura 11



Se obtiene la corriente constante pasando 540 volts a través de las resistencias variables R_2 , R_3 y R_4 . En el caso de -- que la solución tenga una resistencia muy alta puede introducirse en el circuito a las resistencias R_5 y R_6 . La fuente de voltaje consiste de doce baterías de 45 volts en serie. Por medio de un pHmetro se miden las diferencias de potencial entre las -- terminales de las resistencias de precisión y entre los electrodos secundarios. Este aparato puede resultar muy adecuado para medir diferencias de conductividad, útil en el análisis conductimétrico; sin embargo, por la forma de la celda se tiene la -- desventaja de que no es útil en las mediciones de conductividad en un rango muy amplio, ya que a concentraciones altas el volumen del gas evolucionado puede formar gran cantidad de burbujas en los electrodos primarios produciendo una corriente fluctuante.

I-b).- Formas del puente de Wheatstone.

Utilizando un puente de Wheatstone modificado, Eastman determinó las conductividades de las soluciones de cloruro de potasio y de ácido sulfúrico, empleando corriente directa. Como se ve en la figura 12, a y b son las resistencias estándares, y R_1 , R_2 , R_3 son resistencias variables conocidas. Los puntos A y D corresponden a los recipientes A, A, de la figura 8; y los -- puntos B y C a los puntos de conexión de los recipientes B, B.- La resistencia de la celda, R, es referida a la resistencia de la parte BC. En el procedimiento de la medición, se ajusta la -- suma $R_1 + R_2 + R_3$ hasta obtener el balance en el galvanómetro -- G_1 . Manteniendo esta suma constante, se ajusta R_1 y R_2 por medio de G_2 , y manteniendo constante $R_2 + R_3$, se ajustan R_1 , R_2 y R_3 con G_3 . Después de esto, el valor de R es:⁹

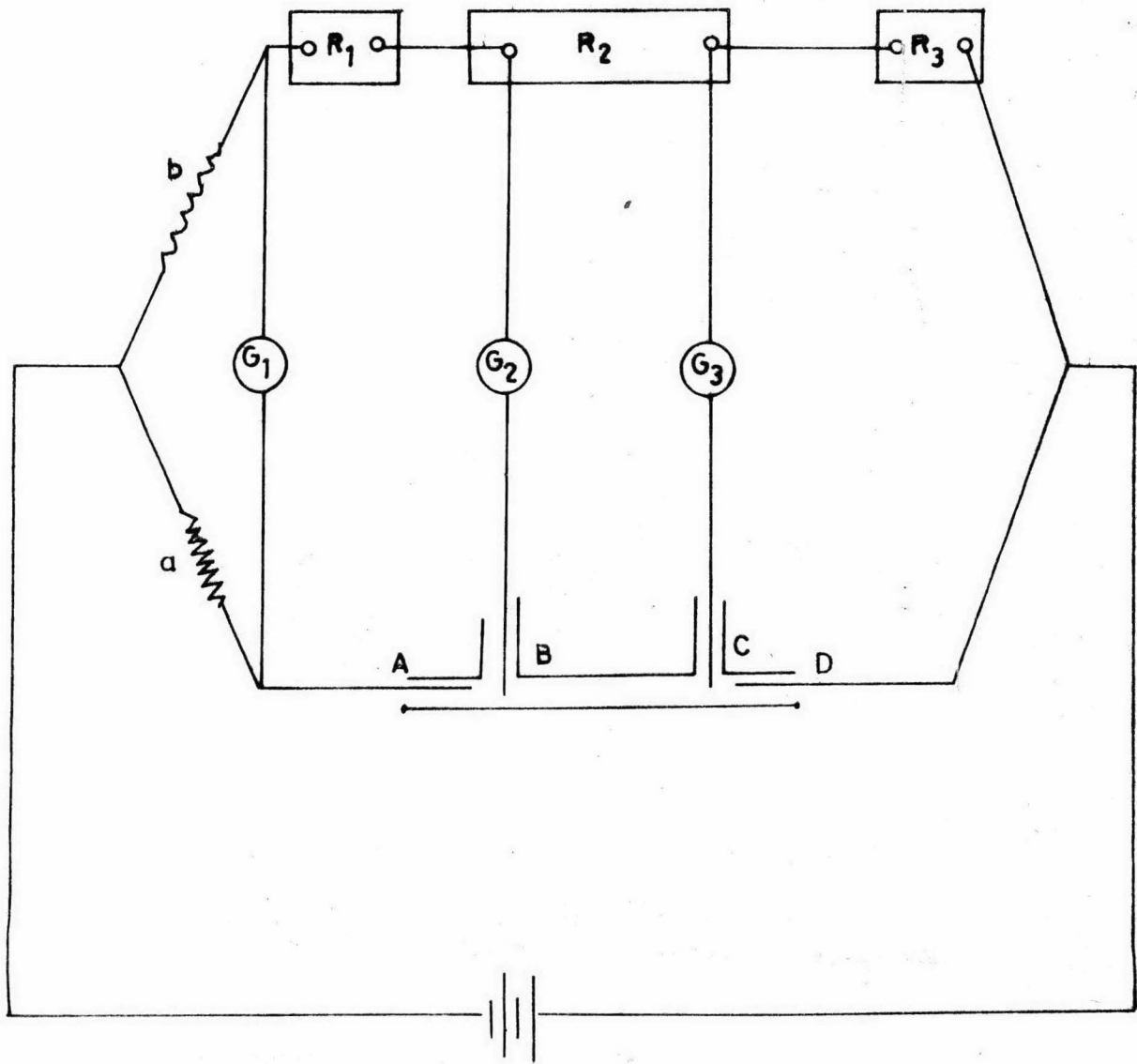


Figura 12

$$R = \frac{a}{b} R_2 \quad (51)$$

E. Villarreal y M. Rodríguez prueban la operancia de un puente, en el que la mayoría de los contactos son uniones líquidas en combinación con electrodos no polarizables, formándose cadenas electroquímicas cuya simetría ayuda considerablemente a la obtención de precisión en los resultados, a un costo notablemente bajo y con un dispositivo de sencilla construcción; figura 13.²³

La fuente de corriente directa es una batería de 6 volts. Se usan electrodos no polarizables de cloruro de potasio en agar agar gelificado y como sistemas de conexión medias celdas del tipo $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$. Para balancear al puente se usa una resistencia de 100 ohms con un contacto corredizo, el detector es un miliamperímetro. R_3 es la resistencia de una solución de 0.1 M de cloruro de potasio.

II.- Técnicas de corriente alterna.

II-a).- Métodos potenciométricos.

C. D. Ferris considerando que cuando se utiliza en las mediciones de conductividad una corriente de frecuencia baja, menor de 1000 cps, se producen fenómenos de interfase en los electrodos, diseña un método potenciométrico de corriente alterna, figura 14. En este método se requiere que el voltaje en todo el circuito sea el mismo, es decir, que el voltaje a través de R_u y C_u sea igual en magnitud y fase que el voltaje que existe entre los electrodos de potencial. Por lo que se ajustan la resistencia R_u y el capacitor C_u para alcanzar este estado de balan-

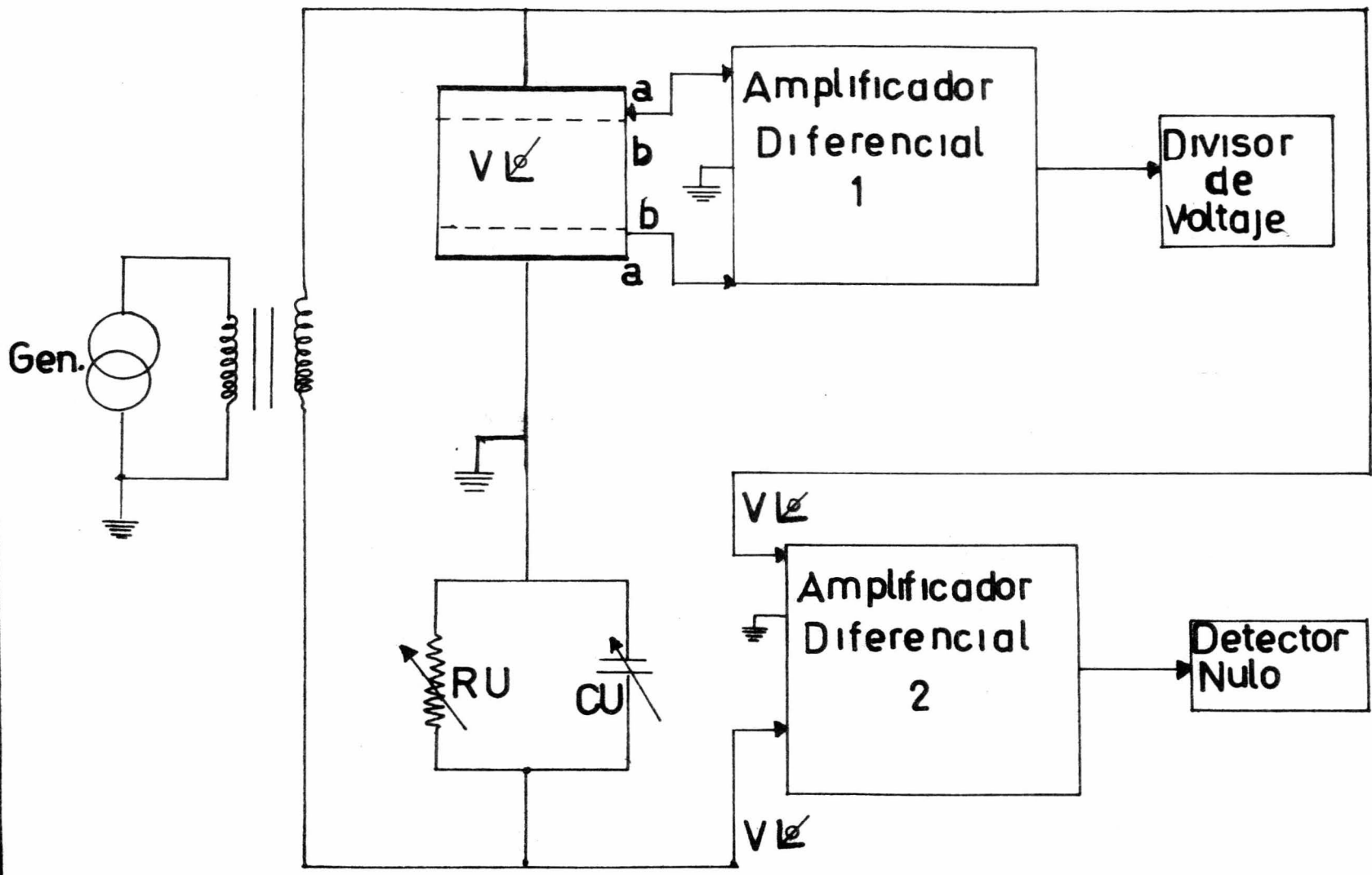


Figura 14

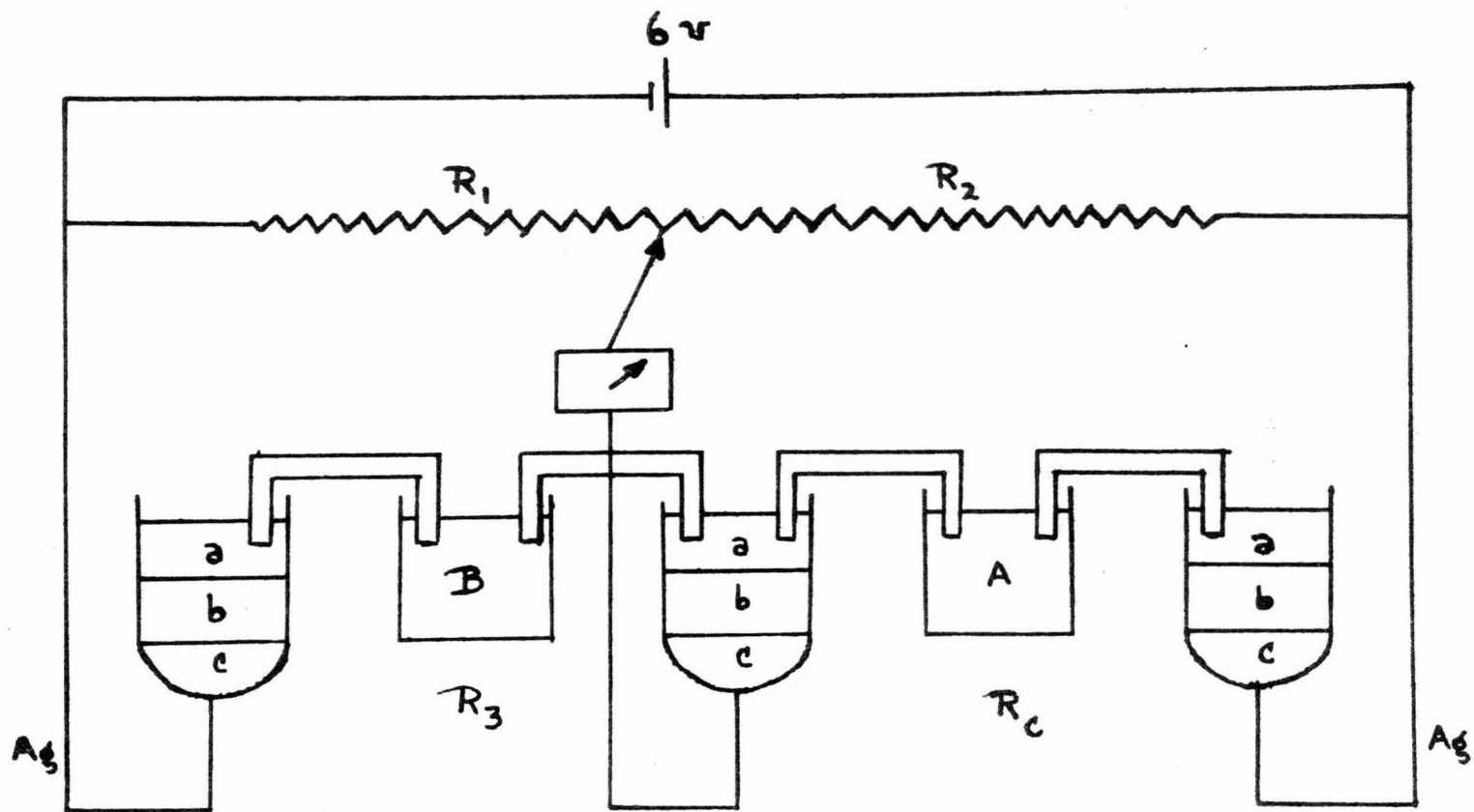


FIGURA 13

ce. Para incrementar la sensibilidad del detector se usan dos amplificadores de la señal y un divisor de voltaje.²²

Ahora bien, para que la capacitancia sea insignificante se requiere que los amplificadores estén en las mismas condiciones y que no exista ninguna diferencia relativa de fase. Este puente es útil particularmente en la determinación de los parámetros de los electrolitos biológicos.

Otro método potenciométrico de corriente alterna es el de F. P. Anderson, H.C. Brookes, M. C. B. Hotz y A. H. Spong, figura 15. Por dos electrodos se introduce la corriente a la solución y con dos mas se mide la diferencia de potencial establecida en la solución, por balanceo con un voltaje derivado del potenciómetro. La conductividad es proporcional a la razón de la corriente entre los primeros electrodos y la diferencia de potencial entre los segundos.²⁷

La calidad del transformador debe ser tal que, aun en variaciones amplias de la corriente primaria, el voltaje secundario permanezca directamente proporcional a la corriente. Dichas variaciones pueden ser causadas por fallas en el diseño del oscilador o por variaciones en las resistencias de contacto en los electrodos de corriente. Las líneas del transformador TR a la celda deben estar escudadas y los escudos conectados a tierra. La resistencia R_3 y el capacitor C_1 controlan la conexión a tierra; el interruptor S_1 sirve para controlar el ángulo de fase; y R_6 es una resistencia de control de calibración.

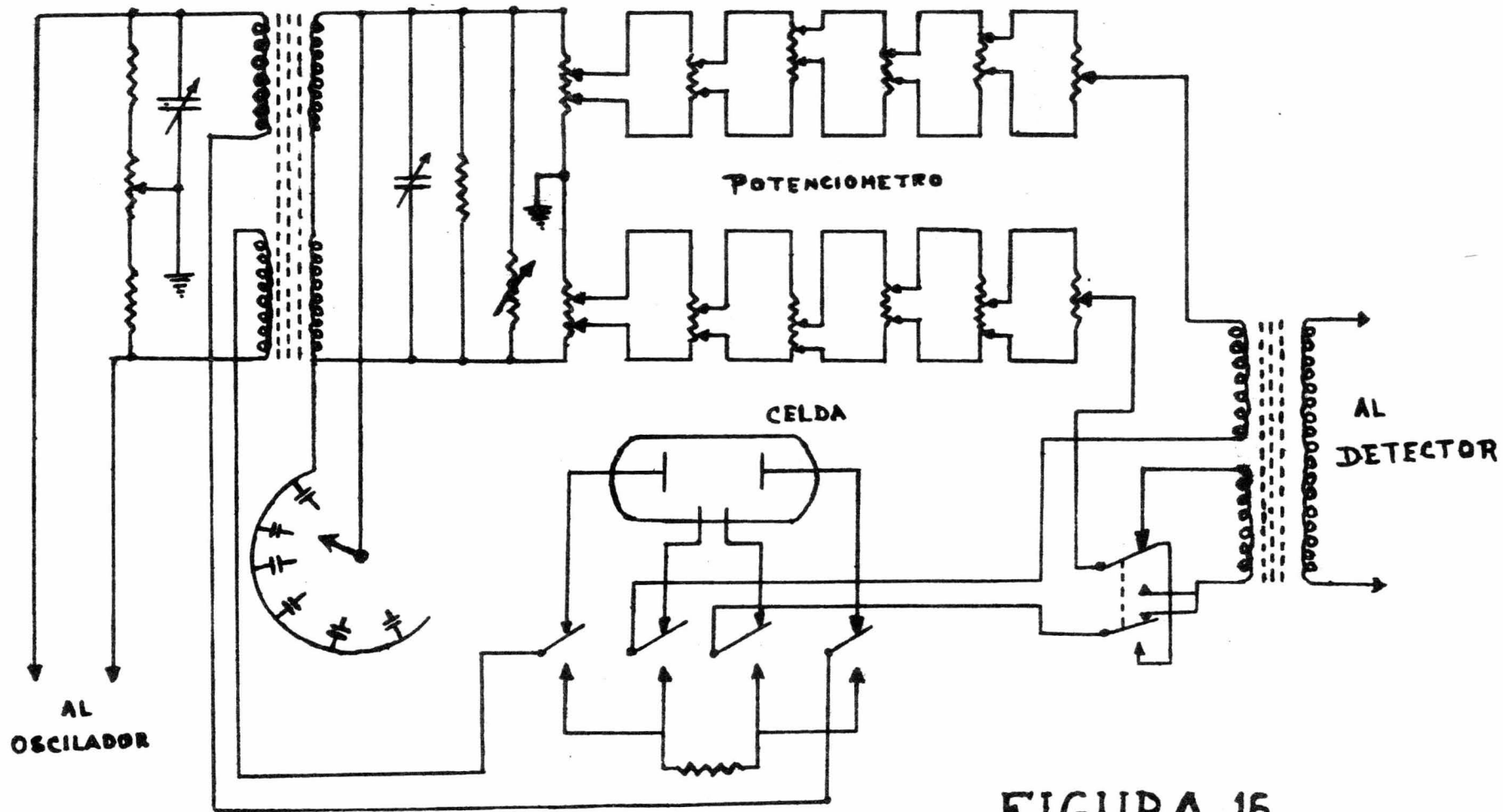


FIGURA 15

II-b).- Formas del puente de Wheatstone.

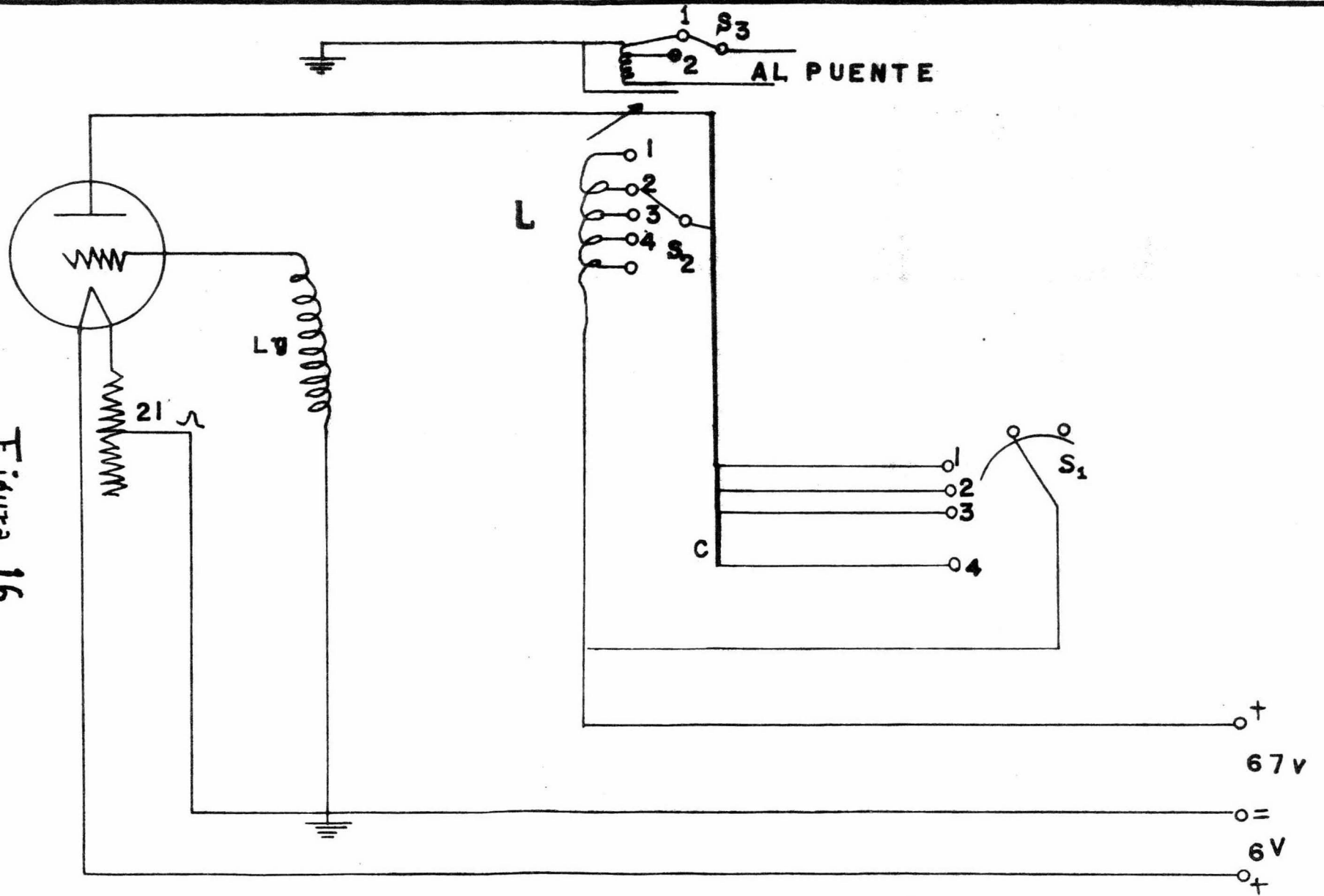
El puente de Eastman presentado anteriormente, figura 12, puede operarse usando una fuente de corriente alterna. Para esto es necesario reemplazar a los galvanómetros por receptores telefónicos, hacer protecciones electrostáticas y conexiones a tierra adecuadas.

Los trabajos de G. Jones y colaboradores constituyen un estudio bastante completo sobre la medición de la conductividad de los electrólitos, presentando además un puente de corriente alterna; en el cual se han tratado de eliminar todas las fuentes posibles de errores, con lo que se logra un puente de gran precisión. Para la alimentación se usa un oscilador de tubo audión, acoplado a un circuito de capacitancia e inductancia, que opera con baterías. El circuito del oscilador se observa en la figura 16.⁸

El detector de punto nulo es un receptor telefónico con un amplificador. Como hay una considerable capacitancia entre las bobinas del teléfono y el observador, o entre las bobinas primarias y secundarias del transformador usado, se hace necesario mantener tanto al observador como al detector al potencial de tierra, para evitar una corriente dentro de la capacitancia formada; por lo que Jones presenta un método de conexión a tierra que se ve en la figura 17.

Como la celda de medición debe mantener su temperatura --- constante se sumerge en termostatos líquidos, para evitar su calentamiento con la disipación de energía que pudiera existir en el puente; Jones recomienda el uso de termostatos de aceite en lugar de agua, ya que ésta origina errores al introducir capaci

Figura 16



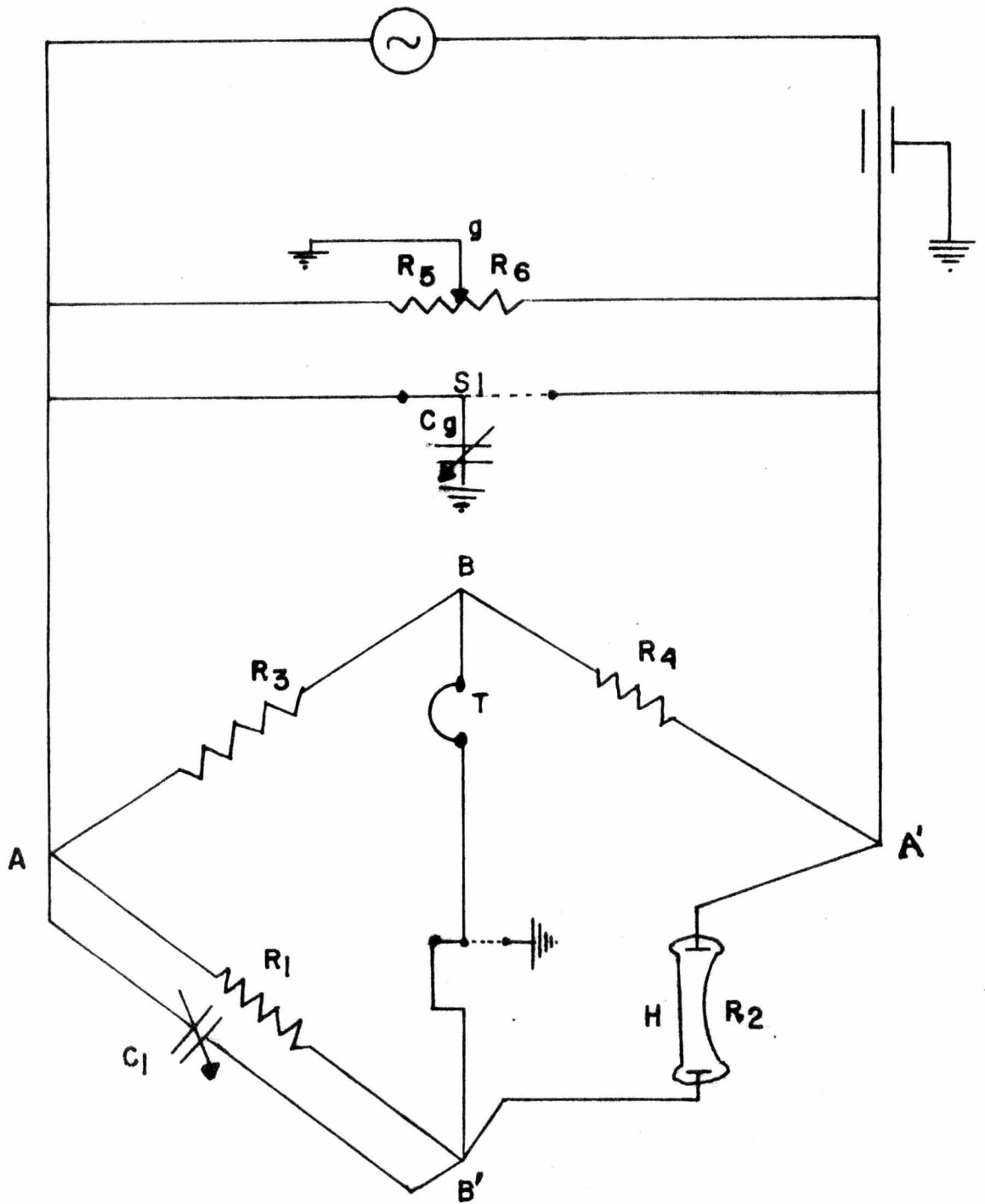


Figura 17

tancia.

El circuito del puente de Jones se ve en la figura 18. Donde: R_1 es una caja de resistencias; H la celda de medición; AC postes de conexión a la fuente de corriente alterna; DC postes de conexión a la fuente de corriente directa; R_3, R_4, R_5, R_6 y R_8 resistencias estándares; S_1, S_2, S_3, S_4 y S_5 juego de interruptores; G conexiones a tierra; C_1 capacitor de la rama de balance; C_g capacitor del sistema de conexión a tierra; Q cuadrante de lecturas directas; B resistencia de contacto deslizante, P, en la línea del detector; TEL postes de conexión al teléfono y; GAL postes de conexión al galvanómetro. Los brazos proporcionales están montados entre A y A', AB y BA', y consisten de dos resistencias R_3 y R_4 . La resistencia de contacto deslizante sirve para hacer un mejor ajuste de los brazos proporcionales. La rama de balance lo constituye AM.

El puente de T. Shedlovsky es similar al de Jones, figura 19. Sin embargo, al contrario de Jones, quien considera que los escudos electrostáticos son fuentes de errores, Shedlovsky protege todas las partes del puente para evitar la formación de elementos capacitivos e inductivos, así como la formación de campos magnéticos. Todas las protecciones usadas son conectadas a tierra. El oscilador es de tubo al vacío, conectado junto con el circuito de conexión a tierra (W_R y W_c), directamente a las terminales de la rama de medición y de la celda en M y N. El detector consiste de receptores telefónicos auxiliados por un amplificador acoplado a un transformador de audio de dos etapas.¹⁰

Para balancear la reactancia de la celda debida a la polarización de los electrodos se conecta un condensador variable -

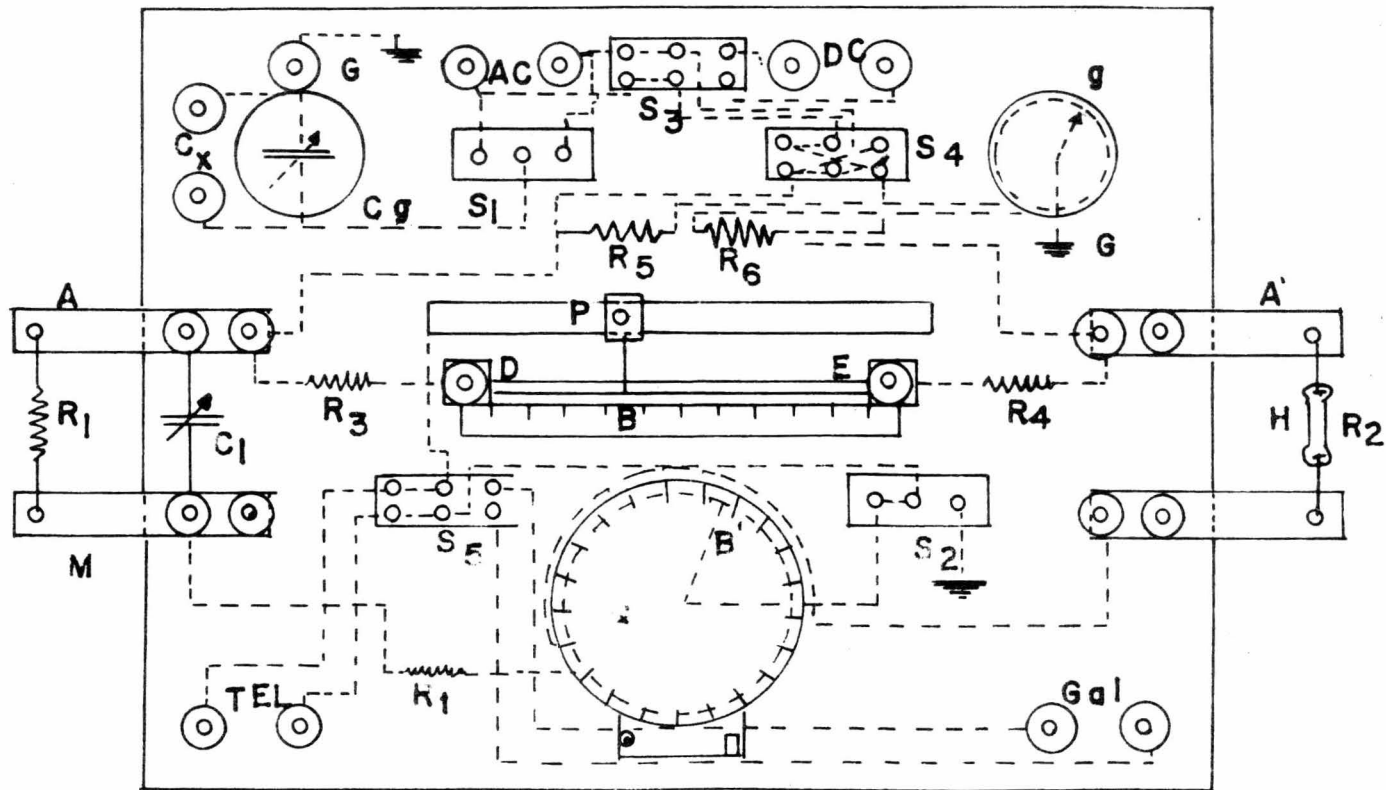


Figura 18

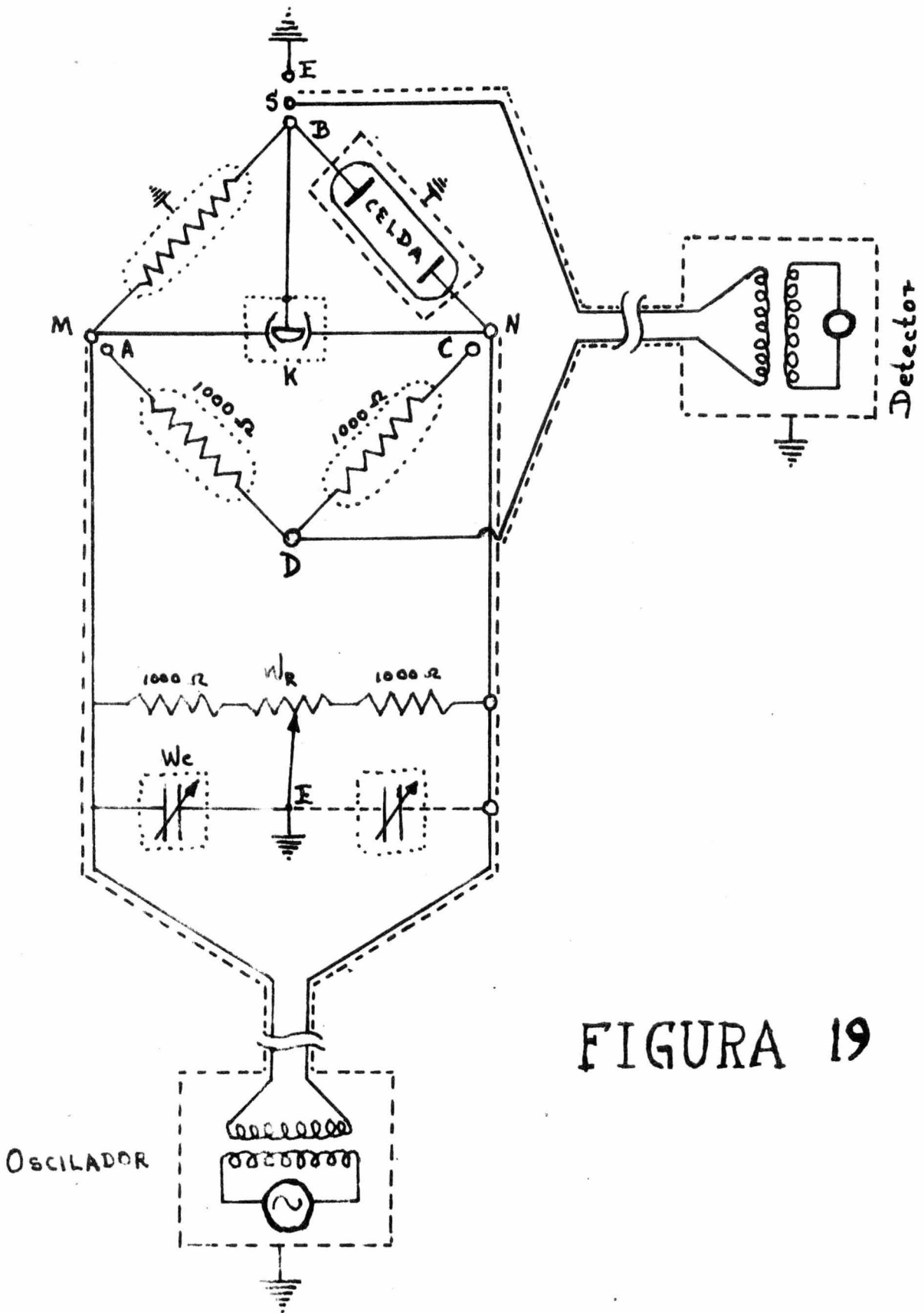


FIGURA 19

de aire K a través de la resistencia de medición MS y la celda-BN. Los brazos proporcionales (AD y CD) se conectan al puente por medio de interruptores de inversión. De manera que pueden hacerse mediciones en las dos posiciones invertidas de conexión y corregir así ligeras variaciones en las resistencias proporcionales.

El puente de W. F. Luder, figura 20, usa un oscilador de voltaje constante para eliminar disturbios en el detector. Todas las partes del puente, incluyendo cables y clavijas, son protegidas electrostáticamente y los escudos conectados a tierra. En este puente se usa un sistema de conexión a tierra diferente a los anteriores. Además, tanto en la rama de balance como en la rama de la celda se usan capacitores variables (C_3 y C_4). El detector es un receptor telefónico con un amplificador de tres etapas y un circuito de sintonizado.¹²

En los brazos proporcionales y en el circuito de conexión a tierra se usan resistencias de mil ohms. El usar estos valores hace que las relaciones de impedancia oscilador-puente sean tales que den una transferencia de máxima energía dentro del rango de resistencias del puente, lo que ocasiona que la sensibilidad se mantenga comparativamente constante.

Apoyándose en el estudio de Jones, W. L. Foy y A. E. Martell construyeron un puente que usa un brazo estándar variable en lugar de resistencias devanadas, las que pueden provocar disturbios por efectos de resistencias muertas. El brazo estándar se encierra en un escudo; para evitar acoplamientos entre los escudos y alrededores se usa un segundo escudo, el cual es conectado directamente a tierra. Una de las terminales del ampli-

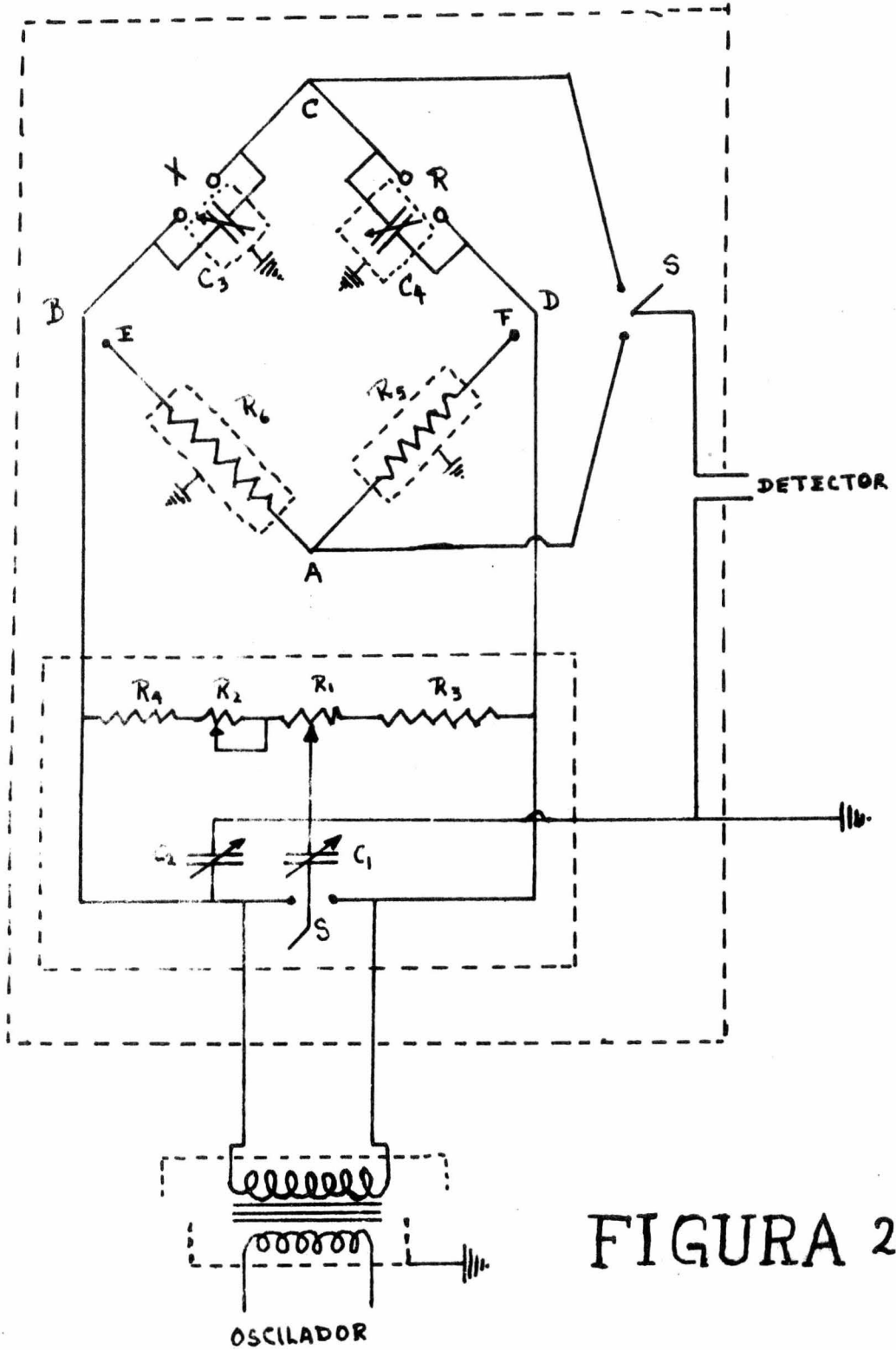


FIGURA 20

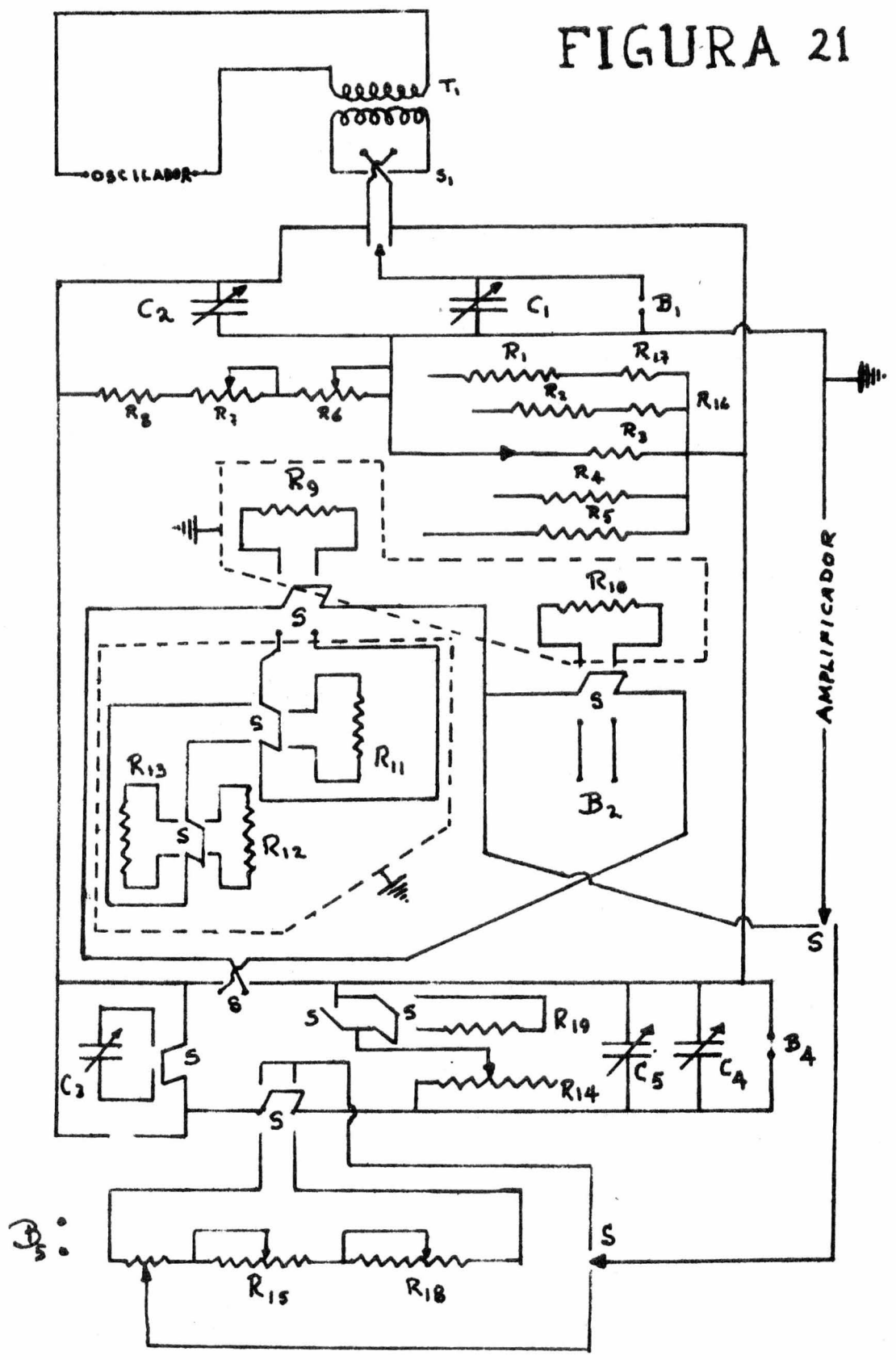
ficador usado permanece conectada a tierra definitivamente. El diagrama de este puente está en la figura 21. En donde R representa a las resistencias estándares, C a los capacitores, S a los interruptores, y B a los postes de conexión, siendo B₃ un par de postes de conexión de la celda de medición. Las resistencias estándares y los postes de conexión están protegidos con bakelita.¹³

El puente portátil diseñado por D. Edelson y R. M. Fouss puede observarse en la figura 22. La fuente de corriente alterna es un oscilador de tipo puente Wien; que da una onda de forma adecuada de gran estabilidad, y no tiene componentes inductivos. El oscilador y su amplificador (de tres etapas) es acoplado al puente a través de un transformador de audio escudado. El detector es un osciloscopio acoplado a un amplificador de resistencias de tres etapas, el cual usa pentodos de super control en las dos primeras etapas. En la etapa de salida tiene un filtro de frecuencias.¹⁴

Los brazos proporcionales y los brazos de balance y de la celda se balancean en forma alternada por medio del sistema de conexión a tierra; es decir, los brazos de la resistencia de balance y de la celda no se balancean directamente a través de los brazos proporcionales. Por lo que un lado del detector está siempre a potencial de tierra, lo que simplifica el acoplamiento entre el puente y el amplificador del detector y no es necesario aislar al transformador.

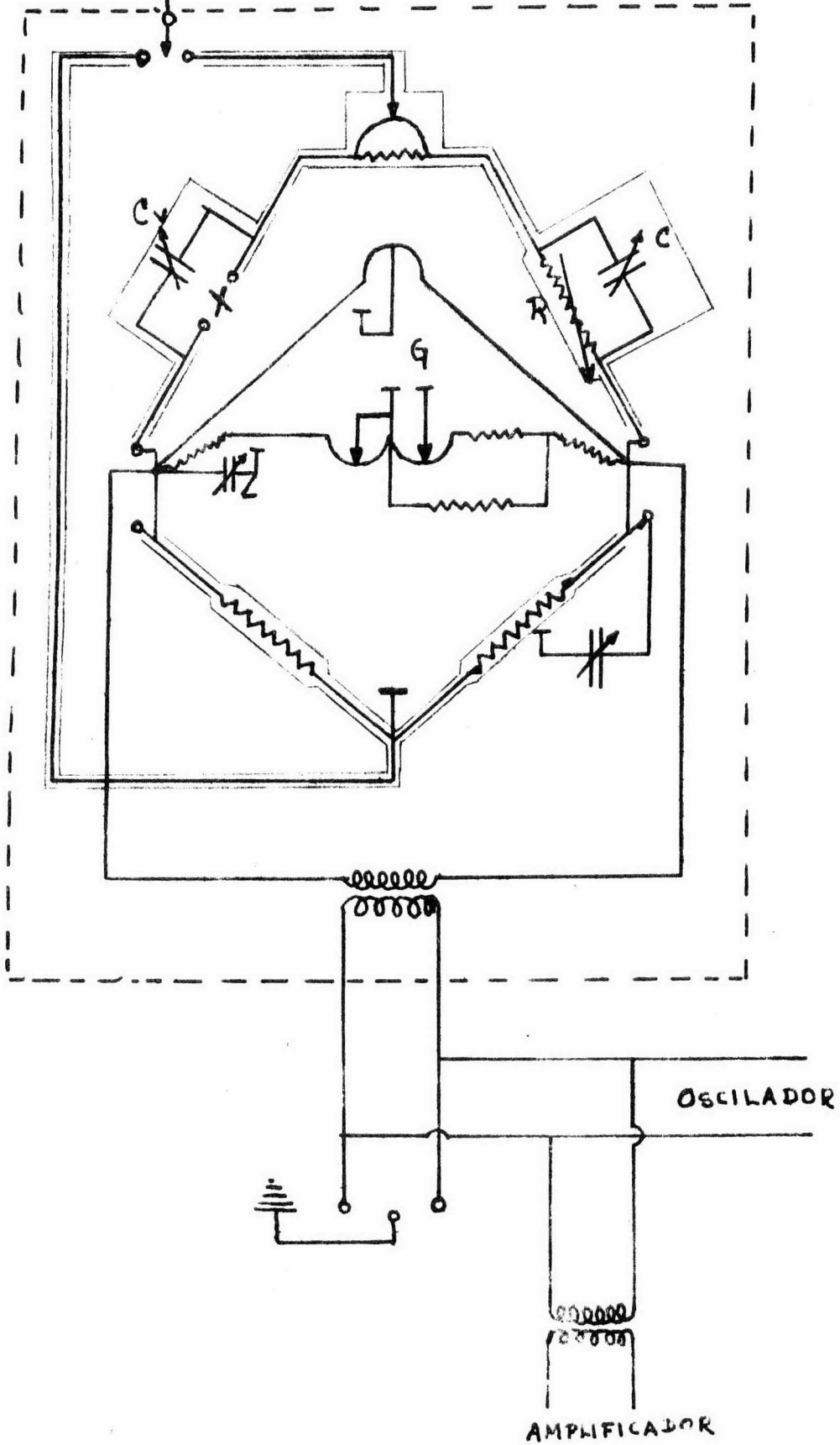
En la figura 23 se presenta el puente de F. S. Feates, D. J. G. Ives y J. H. Prior. En donde las conexiones a cada electrodo de la celda, por un arreglo de interruptores, pueden in--

FIGURA 21



AMPLIFICADOR

FIGURA 22



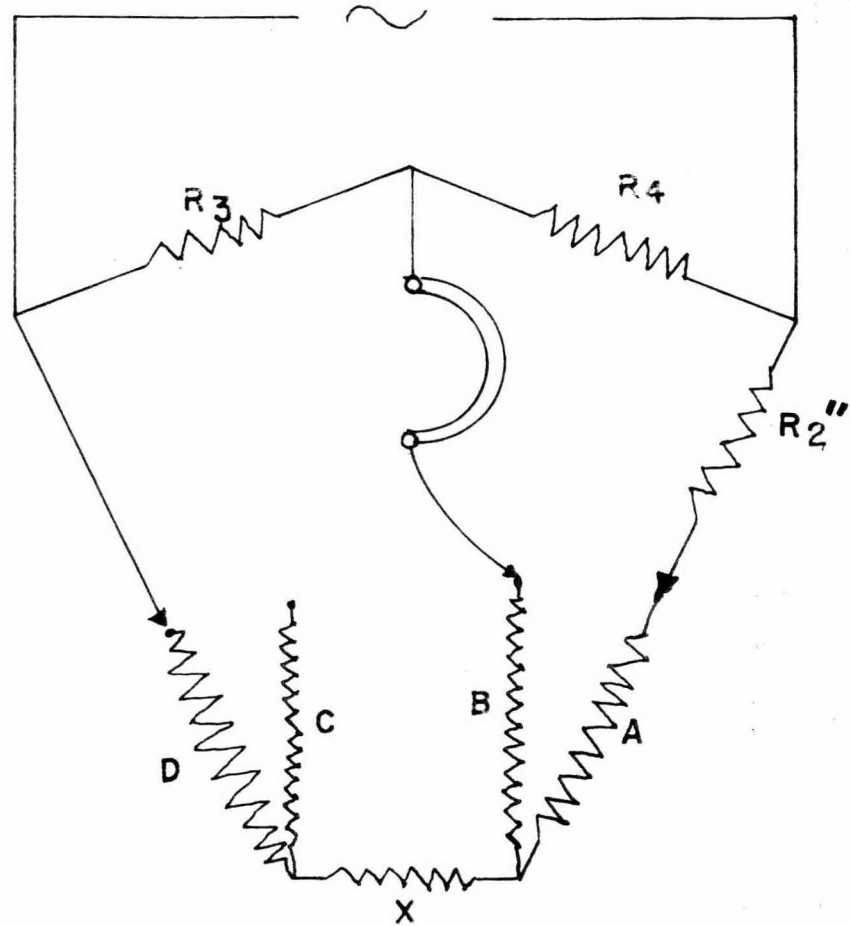
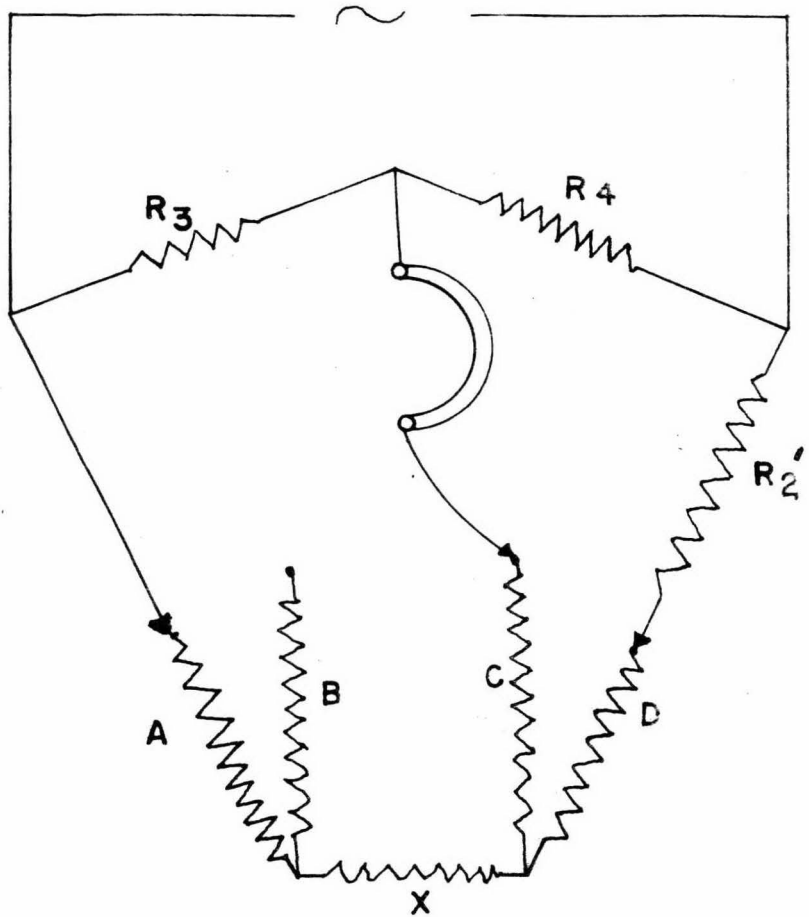


Figura 23

vertirse y lograr así correcciones de los efectos de línea. Las resistencias A, B, C y D son líneas de contacto; X es la resistencia de la celda; R_3 y R_4 son resistencias óhmicas; y R_2 es la resistencia de balance.¹⁷

Se hace la conexión a tierra de manera similar a la que hace Jones. La celda de medición es una doble celda como la de la figura 24. Los electrodos son hemisferios de platino, y sus contactos externos alambres de platino; teniendo conductos para introducir la solución problema y un conducto para lavar la celda por medio de gas nitrógeno altamente purificado y a presión. La doble celda es montada sobre un termostato lleno de aceite. El manejo y mantenimiento de la celda son muy complicados.

H. B. Thompson y M. Rogers, reportan circuitos especiales para el generador de corriente, que lo mantienen libre de contenido armónico, haciendo uso de un selector de frecuencias; presentan además, un circuito para el detector, que es un osciloscopio de rayos catódicos, que incrementa la sensibilidad. Todo es para poder usar electrodos de platino platinizado con soluciones en donde el soluto o el solvente puedan reaccionar con ellos, o donde la superficie platinizada pueda adsorber soluto o catalizar una reacción indeseable; en este caso los efectos de electrodo son tolerados, si se hacen estas adiciones sobre el generador y el detector.¹⁸

Al diseñar un nuevo puente G. J. Janz y J. D. E. Mc Intyre utilizan como componente principal una versión modificada de un comparador de impedancia, figura 25. Este puente trata de anular efectos de temperatura-tiempo, polarización y resistencias de línea, en las mediciones de conductividad de sistemas de sa-

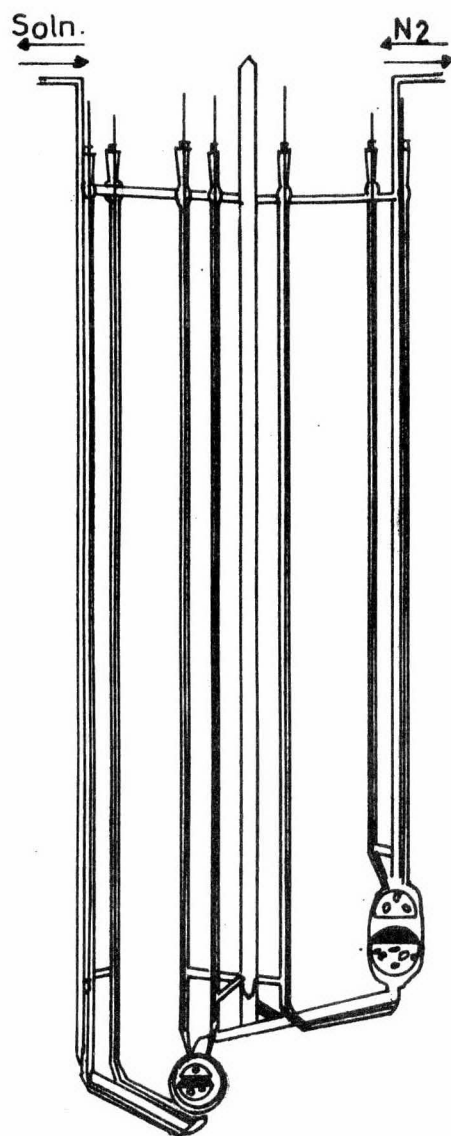


Figura 24

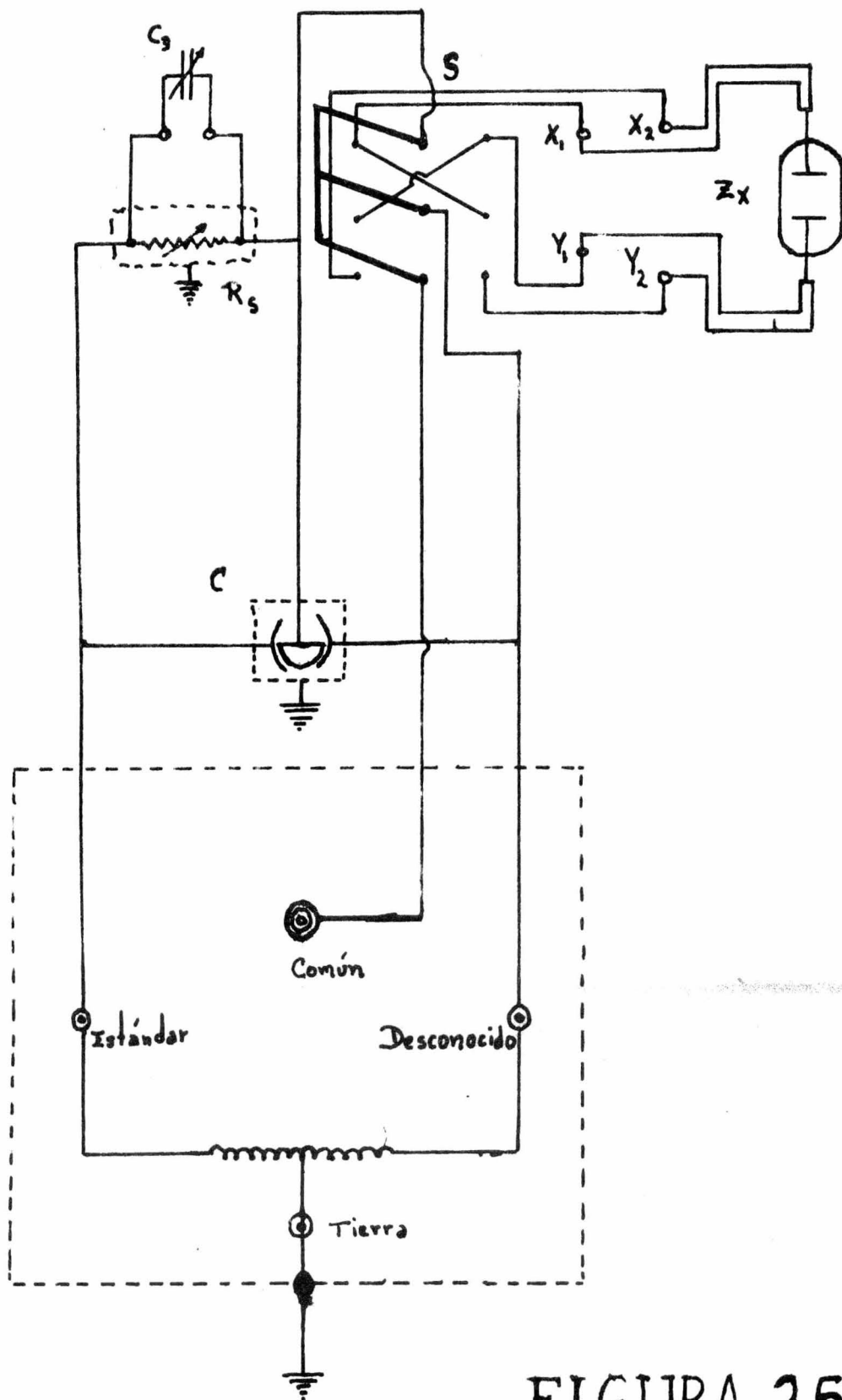
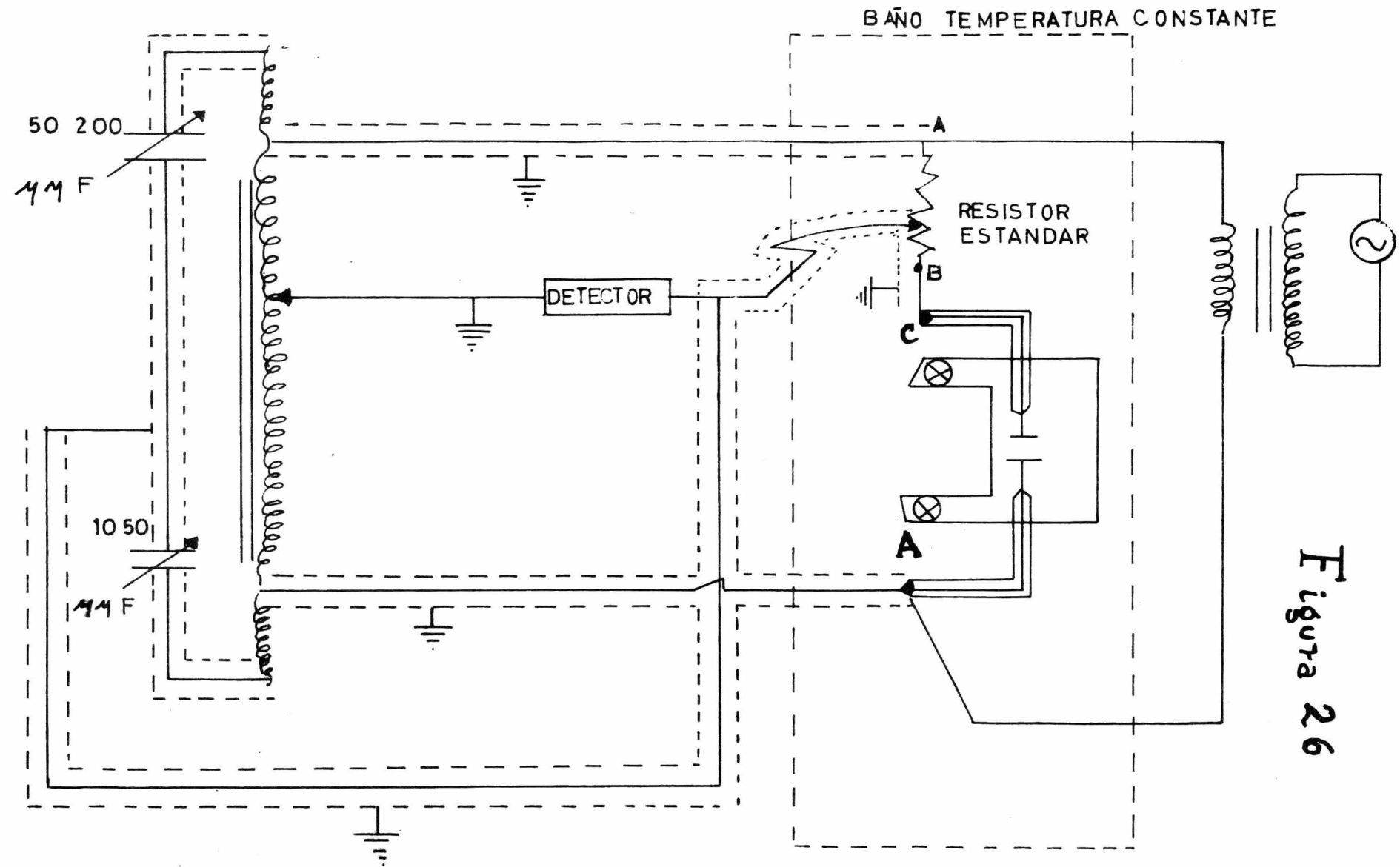


FIGURA 25

les fundidas a temperaturas altas ($240-1000^{\circ}\text{C}$) y soluciones de electrólitos en solventes acuosos y orgánicos ($0-45^{\circ}\text{C}$). En la figura 25, R_s es la resistencia estándar variable; C_1 y C_2 son capacitores de balance; C_3 capacitor auxiliar; S interruptor de inversión; X_1 , X_2 , Y_1 y Y_2 postes de conexión. El comparador de impedancia está representado como un rectángulo de líneas punteadas. En las conexiones internas se usan cables aislados con polietileno o teflón, para minimizar las pérdidas dieléctricas y efectos de acoplamiento. Se usa en el puente la protección electrostática recomendada por Shedlovsky. El brazo proporcional estándar es un conjunto de cinco unidades de resistencias conectadas en serie. La reactancia de la celda es balanceada por medio de dos capacitores diferenciales de aire conectados en paralelo. Los efectos de polarización son reducidos por el bajo voltaje de entrada al puente (0.15 volts) y el rango amplio de frecuencias (1-20 KHz).¹⁹

R. L. Wershaw y M. C. Goldberg desarrollaron un método para medir las solubilidades de los pesticidas en agua, utilizando para ello un puente de conductividad como el de la figura -- 26. Los brazos proporcionales están constituidos por un autotransformador variable; el brazo de comparación lo constituyen una resistencia estándar y una celda como la de Jones. En operación se conecta la celda a los puntos C y D, colocando un resistor de un valor similar a la resistencia de la celda entre los puntos A y B; las líneas del oscilador y del divisor inductivo se conectan directamente a los puntos A y D. Ajustando el divisor y los capacitores del autotransformador se llega al balance cuando la respuesta es mínima en el detector de punto nulo. Por la alta impedancia del divisor se desprecian las resistencias de línea, así como también no se usan postes de cone





xión. Es necesario hacer conexiones a tierra adecuadas.²⁴

QUIMIO

El puente de conductividad de Klaus Schmidt se diseña para efectuar mediciones de conductividad de rutina en soluciones electrolíticas de baja conductividad. Como puede observarse en la figura 27, se usa un transformador de filamento; el puente es balanceado por medio de una resistencia de contacto deslizante de 25 ohms, que forma parte de un brazo proporcional variable. El puente opera en cuatro rangos: (1) 0-1 micromhos; (2) 0-10 micromhos; (3) 0-100 micromhos y; (4) 0-1 milimhos. La ecuación de balance para los rangos de (1) a (3) es $G_x = \alpha G_s$; y para el rango (4) $G_x = 10 \alpha G_s$; siendo G_x la conductividad de la celda, G_s la conductividad de una resistencia estándar, y α es la fracción entre el contacto deslizante de la resistencia de 25 ohms y la terminal conectada a tierra de otro alambre corredizo.²⁵

El voltaje desbalanceado es amplificado por medio de un amplificador de cuatro transistores (Tr_1 - Tr_4) y alimentado a un detector sensible de fase (Tr_5 y Tr_6). Estos dos últimos transistores actúan como interruptores que operan por el voltaje de referencia. Por lo que la señal es multiplicada por el cuadrado de una función de onda y el componente de corriente directa del producto se indica en el microamperímetro.

El diagrama del circuito que se ve en la figura 28, corresponde al puente de Serfass, de lecturas directas, ya sea en ohms o en mhos. En la transformación de ohms a mhos, la resistencia del cursor principal se conecta ya sea al brazo adyacente o al opuesto del puente, con respecto al desconocido. Se usa una fuente de corriente alterna y como detector un tubo electró

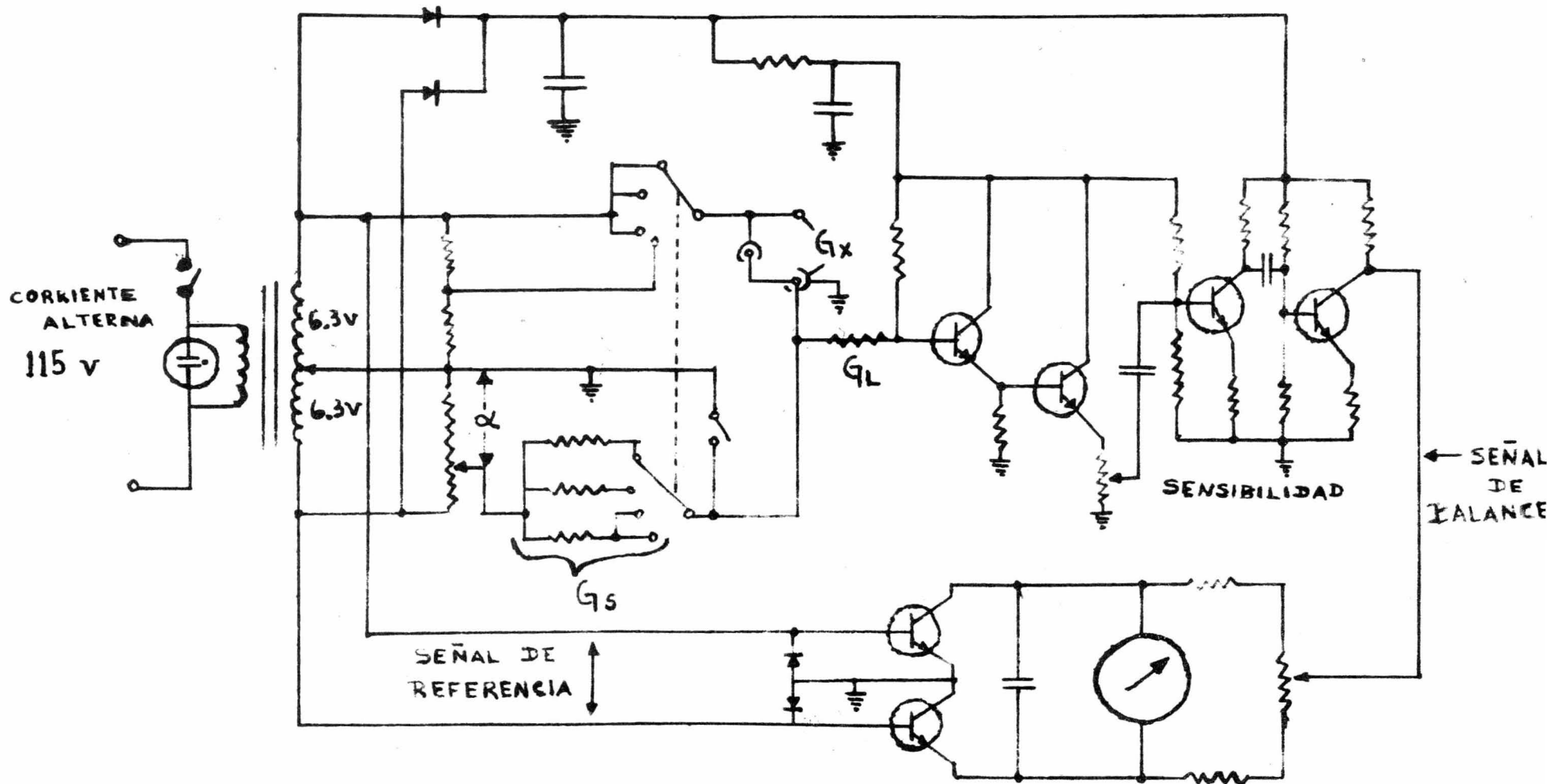
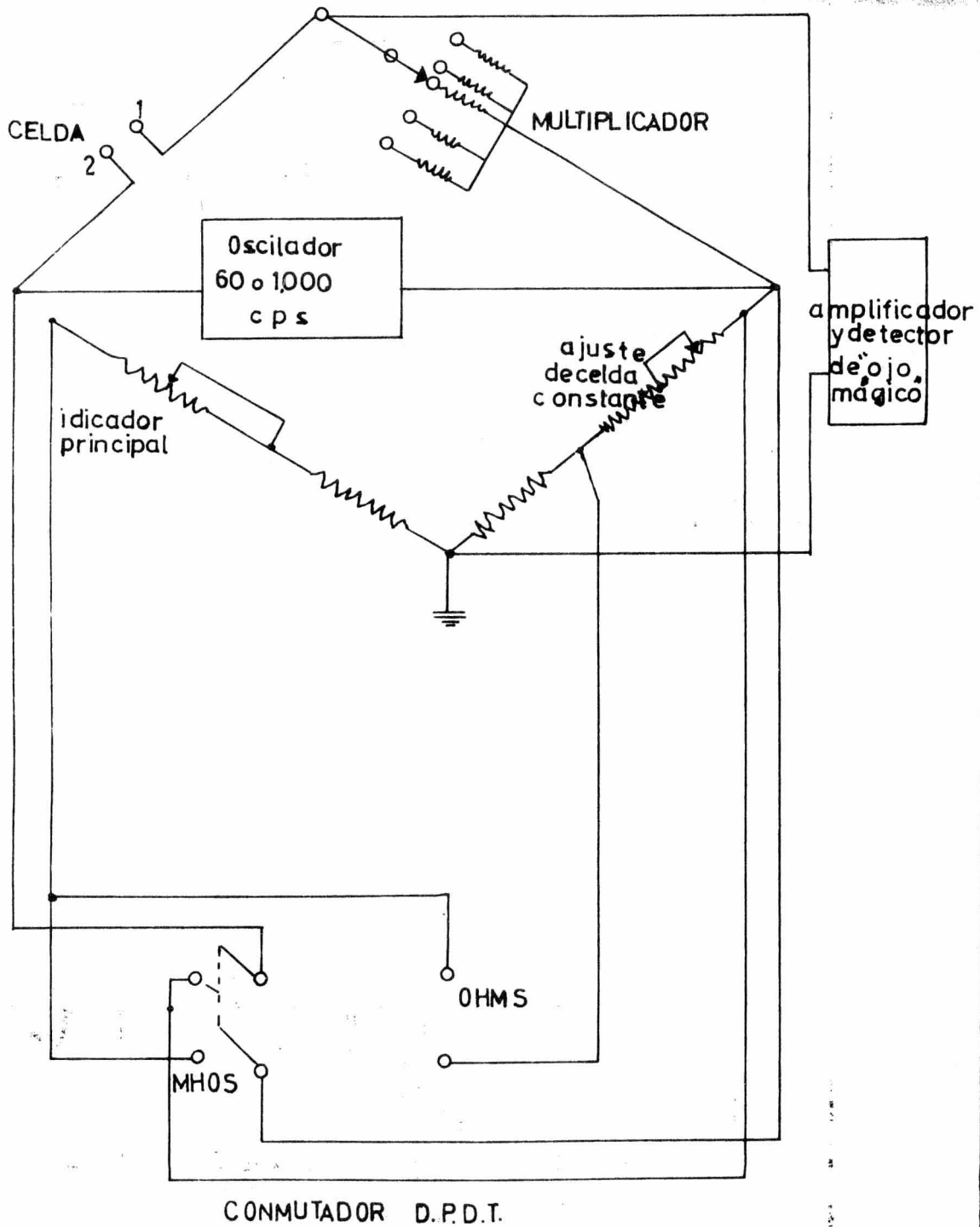


FIGURA 27

Figura 28



nico, acoplado a un amplificador.¹

En el laboratorio de fisicoquímica (electroquímica) de la Facultad de Química de la UNAM, se utiliza un puente de corriente alterna, como el de la figura 29, que se alimenta de 115 --- volts y 60 Hz. Sus brazos de comparación están constituidos por una resistencia de contacto deslizante; el brazo de balanceo -- tiene cuatro resistencias, seleccionadas por un interruptor según la solución problema. Se usa una celda de conductividad con electrodos de platino platinado y constante definida. El detector de punto nulo es un microamperímetro de corriente directa; por lo que se requiere un rectificador, ya que la alimentación es corriente alterna. Es un puente de fácil construcción y sus partes están disponibles en el comercio.

III.- Otras técnicas de medición.

En la figura 30 se presenta el circuito del sistema de medición de F. E. Dickey. Se observan cuatro secciones: fuente de potencia; oscilador de fase variable; amplificador de dos etapas y; detector. El tubo V_1 es un oscilador de fase variable de 10 KHz, cuya salida de 10 volts entra al potenciómetro a través de un divisor de 0.18 y 0.15 megaohms. El único ajuste necesario en el oscilador se hace colocando un potenciómetro de 5 K--ohms en el cátodo, con lo que a la vez se obtiene una mejor onda senoidal de salida. Los 10 volts pasan a través de un filtro de sensibilidad y una resistencia de 100 KOhms, y van a la celda o a las resistencias de calibración. El voltaje de la celda es amplificado por V_2 y por la mitad de V_3 . Pequeños capacitores actúan como filtros, pasando la señal de 10 KHz y manteniendo la respuesta a 60 Hz; evitando así problemas por protección-

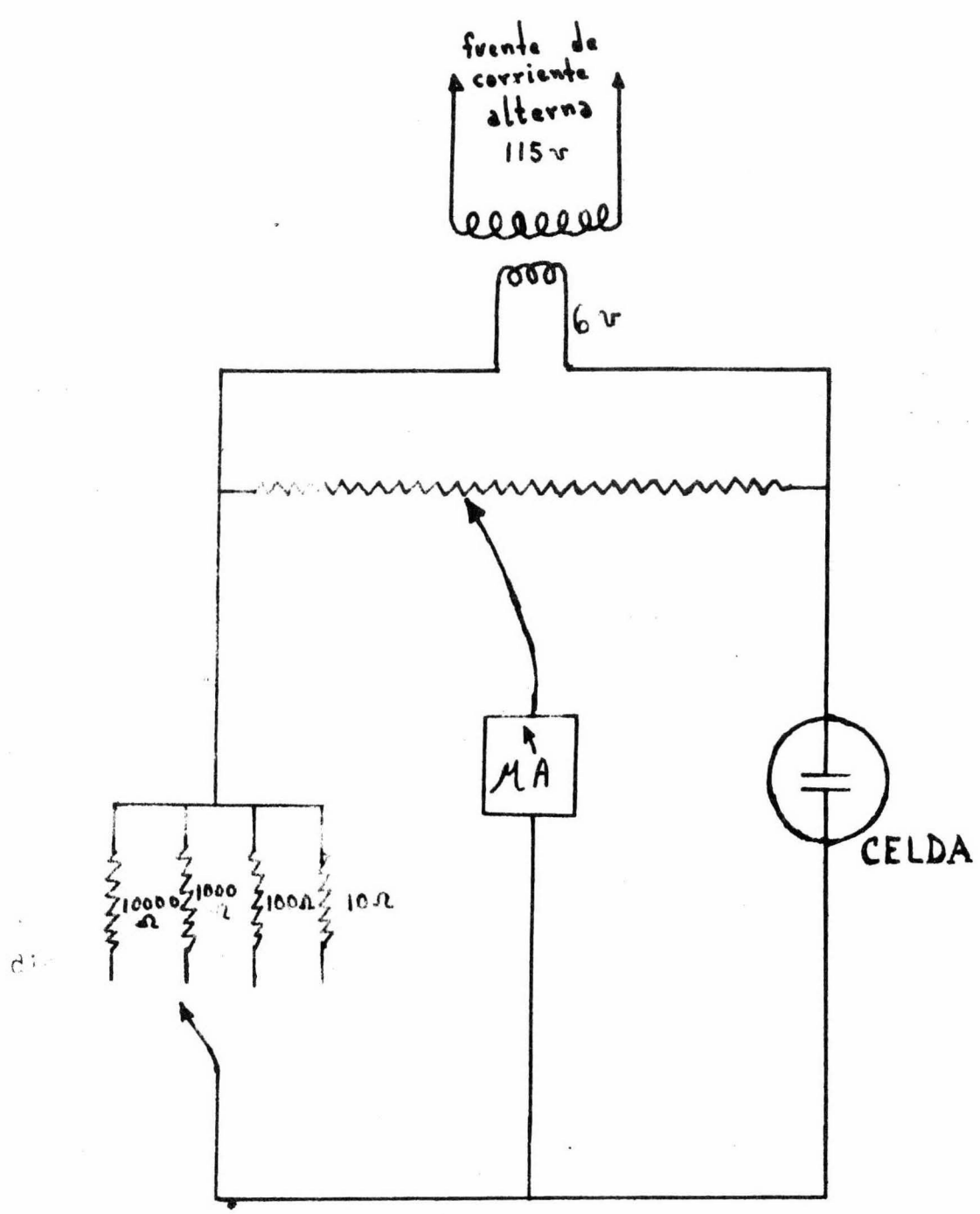
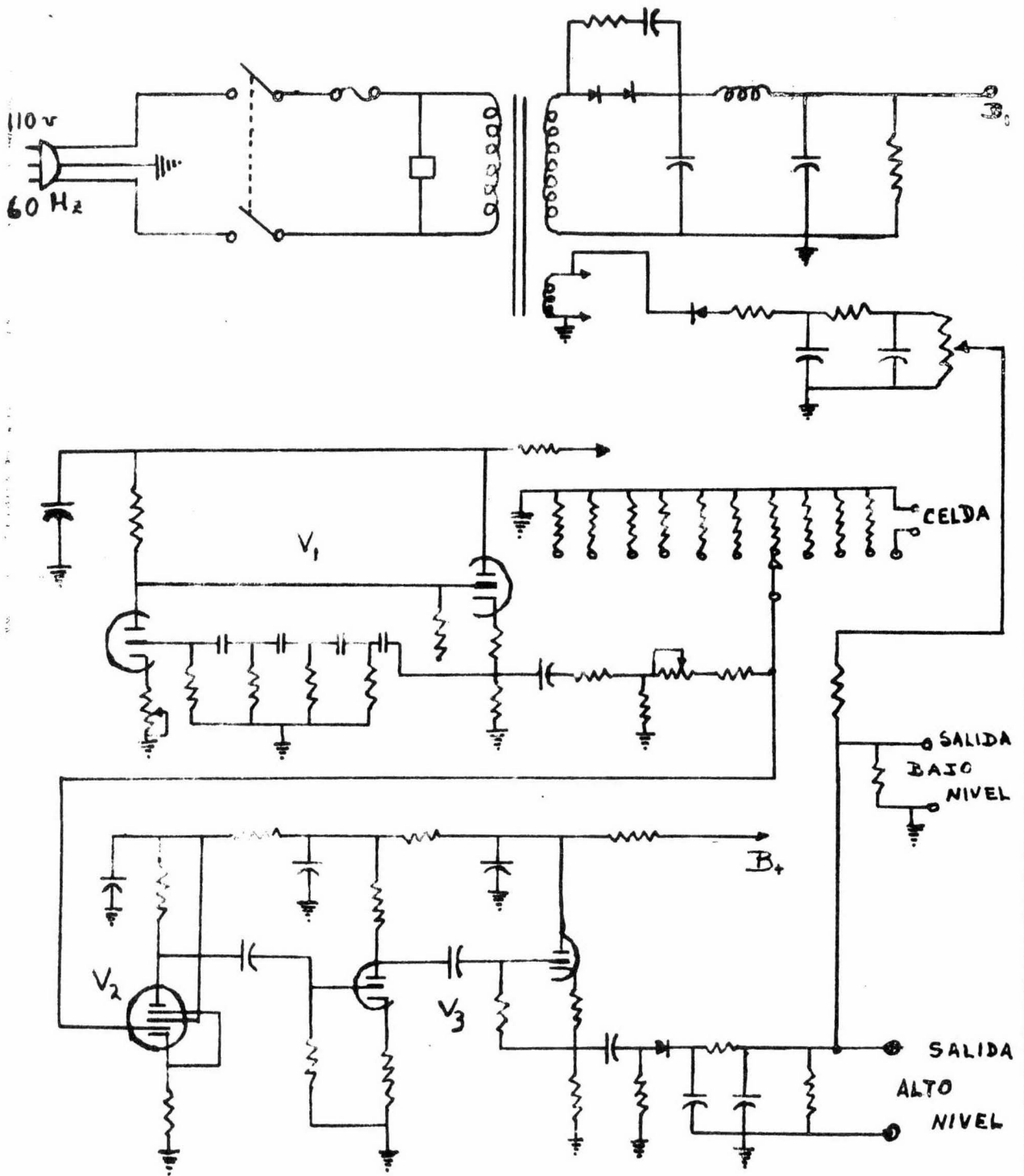


FIGURA 29

FIGURA 30



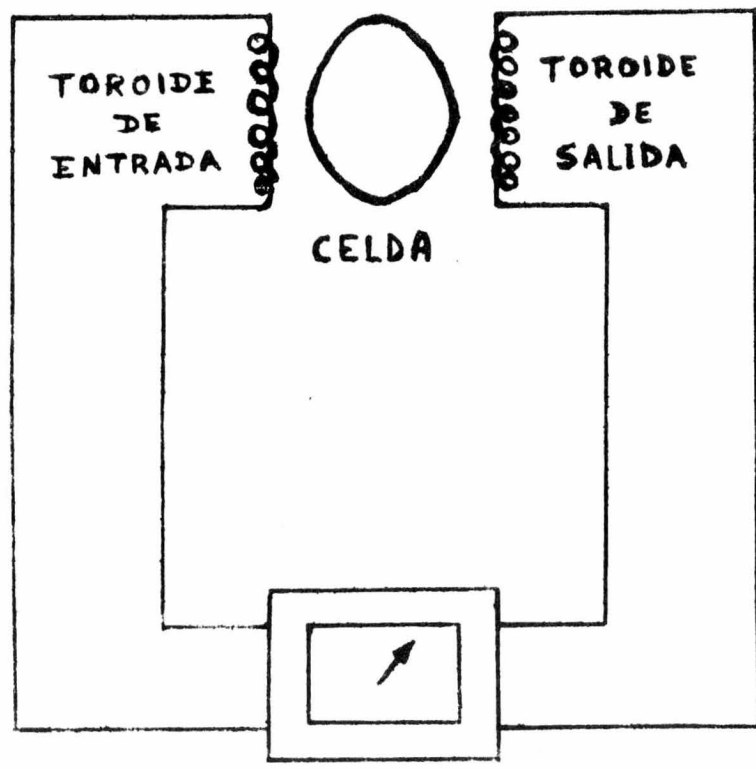
electrostática. La segunda mitad de V_3 es un cátodo que actúa como amortiguador entre el amplificador y el detector. La salida del detector va a los postes de conexión de "salida de alto nivel" y de ahí al registrador. Para registradores que necesitan una impedancia baja se usa la "salida a bajo nivel". En el circuito se mantiene una corriente de excitación entre 10 y 100 microamperes, dependiendo de la sensibilidad.²⁰

Considerando que en ocasiones es necesario medir conductividades de soluciones que contienen abrasivos o sólidos fibrosos muy conductores, o de soluciones altamente corrosivas, R. Rosenthal y R. J. Kidder presentan un método en el que no se usan electrodos. La solución problema se coloca en un recipiente rodeado por dos enrollamientos toroidales paralelos; uno se encuentra acoplado a la salida de una unidad transmisora de voltaje, mientras que el segundo va a una receptora, figura 31.

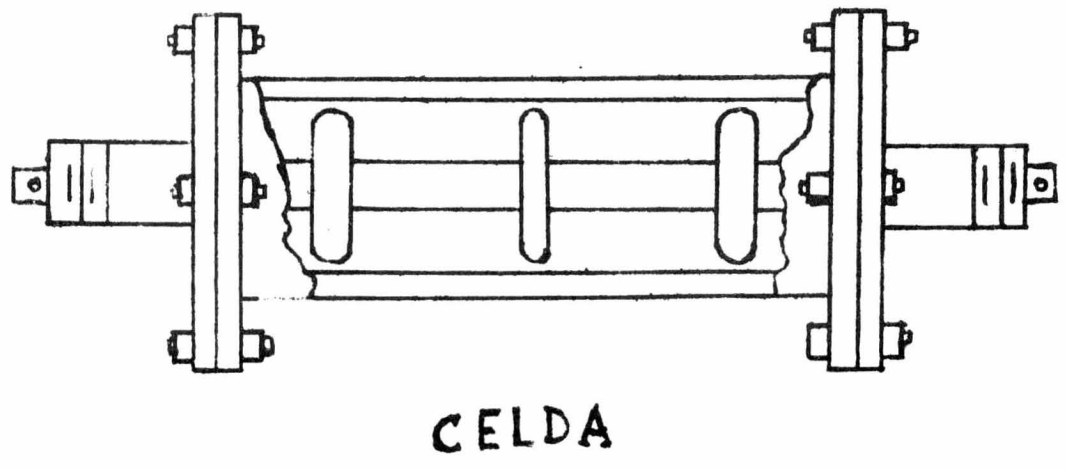
En este sistema la solución problema forma parte del complejo inductivo creado por los toroides. Cuando el voltaje de entrada es constante, el voltaje de salida es proporcional a la conductividad de la solución. Este método requiere de la ausencia de campos magnéticos que influyan sobre él, además la solución debe colocarse dentro de tubos antimagnéticos.²¹

Tratando de ampliar el rango de aplicación de un aparato de medición, sobre todo en sistemas con muy altas resistencias (sistemas no acuosos) o con muy bajas resistencias (sales fundidas) o donde los electrodos de platino platinizado no pueden usarse, D. E. Johnson y C. G. Enke construyen un aparato rápido y preciso. Esta nueva técnica denominada bipolar pulsante involucra la aplicación de dos pulsos de voltaje constantes y suce-

FIGURA 31



dejo



CELDA

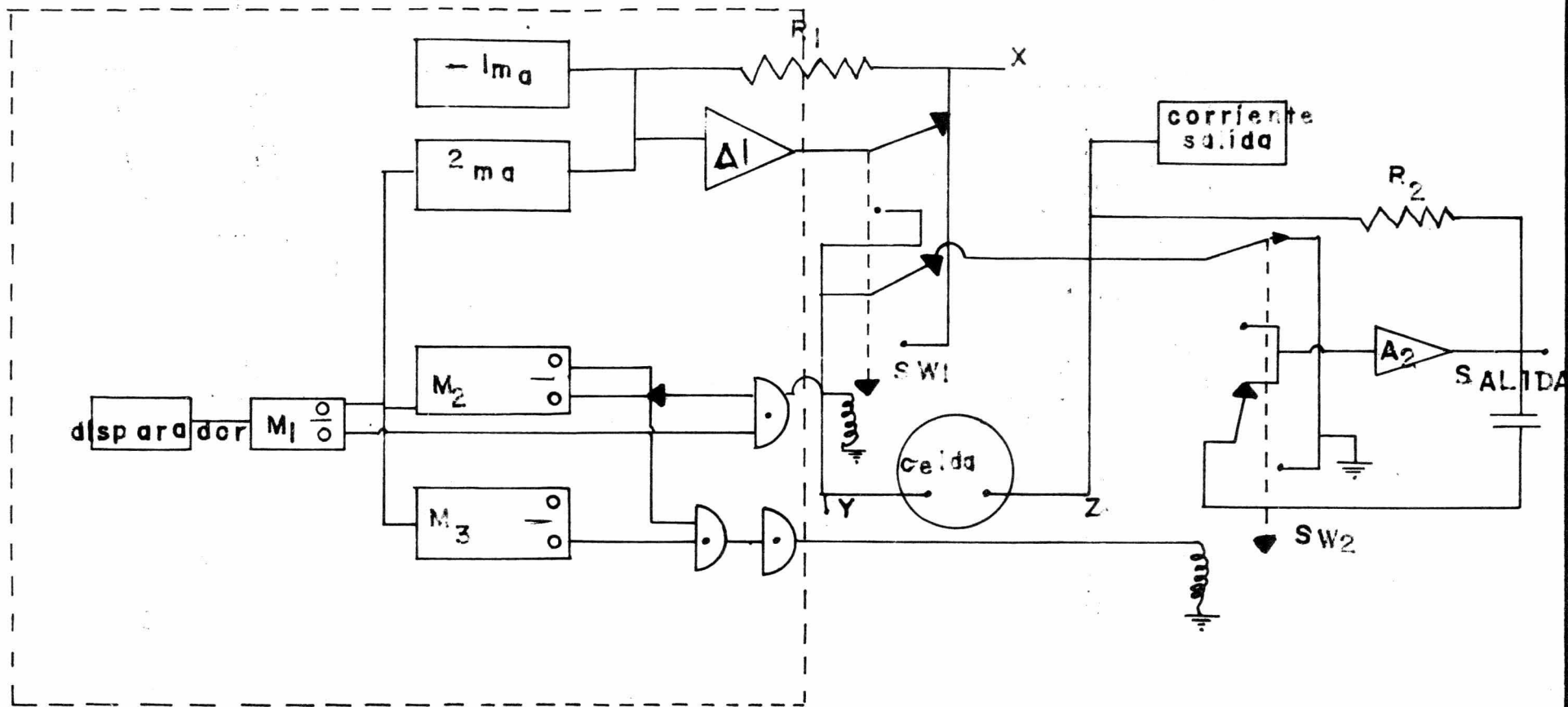


Figura 32

sivos, de igual magnitud pero de polaridad opuesta, a la celda de conductividad, y la medición de la corriente que pasa a través de la celda al final del segundo pulso. Por el tiempo de duración de los pulsos, 20 μ seg, la influencia de la polarización es tan pequeña como cuando se usa una frecuencia muy alta. Deben reducirse las resistencias de línea y de contacto. Por esta técnica se mide la corriente en el instante en que ella depende únicamente del voltaje, de la resistencia de la celda y es independiente de la capacitancia. Se presenta el diagrama simplificado del circuito en la figura 32. La parte encerrada en líneas punteadas constituye el sistema disparador y controlador de los pulsos de voltaje; A_1 y A_2 son amplificadores; C es la celda; y como puede observarse se hacen conexiones a tierra.²⁶

C O M E N T A R I O S

En este trabajo se han presentado técnicas conductimétricas reportadas durante el presente siglo. Los diagramas de los circuitos correspondientes y las particularidades comentadas, así como la teoría desarrollada anteriormente, tratan de dar una visión clara del avance en técnicas de medición de la conductividad electrolítica. Podrá observarse que la complejidad de algunos circuitos no es obstáculo para que, después de un estudio detallado, puedan construirse estos aparatos con alta precisión y tecnología propia; lo que beneficiaría la economía nacional.

La presente exposición, si bien, trata de dar ciertas referencias a las personas que pudieran interesarse en desarrollar un estudio comparativo mas detallado de estas técnicas; sirve también como un análisis histórico del desarrollo tecnológico de un aspecto de la electroquímica, que debe interesar a todo estudiante de ingeniería química.

B I B L I O G R A F I A

- 1 WILLARD H. y MERRITT L.
Instrumental Methods of Analysis
D. Van Nostrand Co. Inc. N. Y. (1965)
- 2 MARON S. y PRUTTON C.
Principles of Physical Chemistry
Macmillan, London (1967)
- 3 VILLARREAL DOMINGUEZ E.
Elementos de Electroquímica Formativa
Libros de México, México D. F. (1970)
- 4 GLASSTONE S. y LEWIS D.
Elements of Physical Chemistry
Macmillan & Co. LTD, London (1964)
- 5 MILAZZO G.
Electrochemistry
Elsevier Publishing Co. (1963)
- 6 VILLARREAL DOMINGUEZ E. y BELLO S.
Revista Mexicana de Física. XIII, 2 (1964)
- 7 HARRIS F. K.
Electrical Measurements
John Wiley (1966)
- 8 JONES G. et Al.
Journal American Chemical Society. (1928-1937)

- 9 EASTMAN E. D.
Journal American Chemical Society. 42, 1648 (1920)
- 10 SHEDLOVSKY T.
Journal American Chemical Society. 52, 1793 (1930)
- 11 ANDREWS L. V. y MARTIN W. E.
Journal American Chemical Society. 60, 871 (1938)
- 12 LUDER W. F.
Journal American Chemical Society. 62, 89 (1940)
- 13 FOY W. L. y MARTELL A. E.
The Review of Scientific Instruments. 19, 10 (1948)
- 14 EDELSON D. y FOUSS R. M.
Journal Chemical Education. 27, 610 (1950)
- 15 PALMER R. y SCOTT A.
Journal American Chemical Society. 72, 4821 (1950)
- 16 TAYLOR R. P. y FURMAN N.
Analytical Chemistry. 24, 1931 (1952)
- 17 FEATES F. S., IVES J. G. y PRYOR J. H.
Journal of Electrochemical Society. 103, 580 (1956)
- 18 THOMPSON H. B. y ROGERS M. T.
The Review Scientific Instruments. 27, 1079 (1956)
- 19 JANZ G. J. y Mc INTYRE J. D. E.
Journal of Electrochemical Society. 108, 272 (1961)
- 20 DICKEY F. E.
Journal of the Electrochemical Society. 108, 1000 (1961)
- 21 ROSENTHAL R. y KIDDER R. J.
Industrial and Engineering Chemistry. 53, 44A (1961)

- 22 FERRIS C. D.
The Review Scientific Instruments. 33, 109 (1962)
- 23 VILLARREAL DOMINGUEZ E. y RODRIGUEZ M.
Revista Mexicana de Física. XIV, 4 (1965)
- 24 WERSHAW R. L. y GOLDBERG M. C.
Analytical Chemistry. 37, 1180 (1965)
- 25 SCHMIDT K.
Review of Scientific Instruments. 47, 671 (1966)
- 26 JOHNSON D. E. y ENKE C. G.
Analytical Chemistry. 42, 329 (1970)
- 27 ANDERSON F. P., BROOKES H. C., HOTZ M. C. B. y SPONG A. H.
Journal of Scientific Instruments. 2, 499 (1969).