



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA
DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS Y SU
APLICACIÓN EN LA BIOFÍSICA VEGETAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A

FRANCISCO FERNÁNDEZ ESCOBAR

DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS

México, D. F.

Marzo del 2006.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

**DEDICO ESTA TESIS A TODOS AQUELLOS
QUIENES -A PESAR DE CONOCERME-, NUNCA
DUDARON QUE ALGÚN DÍA LA TERMINARÍA...**

... ENTRE ELLOS, A:

YOLANDA,

FRANCISCO,

GILBERTO,

EDUARDO

Y LILIANA.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr Luis Fernando Magaña Solís**, del Instituto de Física de la U.N.A.M., por su siempre incondicional apoyo y el tiempo dedicado a la dirección de esta tesis.

A los Doctores en nuestra Máxima Casa de Estudios:

Achim Max Loske Mehling, del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada;

Alfonso Huanosta Tera, del Instituto de Investigaciones en materiales;

César González Beltrán, de la Facultad de Ciencias;

Héctor Gerardo Riveros Rotge, del Instituto de Física;

Marco Antonio Martínez Negrete, de la Facultad de Ciencias;

Víctor Luis Barradas Miranda, del Instituto de Ecología;

por la evaluación de este trabajo y sus acertadas observaciones que enriquecieron al mismo.

Al amigo y compañero universitario: **M. en C. José Samuel Meraz Martínez**, por haber motivado mi incursión en el campo de la biofísica vegetal.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la U.N.A.M., por el apoyo otorgado a través del proyecto IN116903.

A todas las personas que de forma directa o indirecta contribuyeron a la realización de este trabajo.

ÍNDICE

Sección	página
Introducción	<i>i</i>
Capítulo 1: Conductividad de soluciones electrolíticas	1
1.1) Conductividad y relación de Ohm	2
1.2) Algunas propiedades de las soluciones	5
1.3) Conducción electrolítica	7
1.4) Porcentajes de transferencia de carga (números de transferencia)	10
1.5) Determinación de la conductancia electrolítica	10
1.6) Agentes modificadores de la conductividad electrolítica	13
1.6.1) Variación de la conductancia con la concentración	13
1.6.2) Variaciones con la temperatura	14
1.6.3) Influencia de la constante dieléctrica del solvente	15
1.6.4) Teoría de la atracción interiónica en la conductancia	15
1.6.5) Velocidades absolutas de los iones	16
1.6.6) Grado de ionización y conductancia	17
1.7) Símbolos de la conductividad	18
Capítulo 2: Mediciones de conductividad de soluciones electrolíticas	19
2.1) El método clásico de medición	19
2.2) Técnicas contemporáneas de medición	21
2.3) Una celda de conductividad con longitud variable	27
2.4) Medición de la resistencia de una solución electrolítica	31
2.5) Experimentos iniciales	36
Capítulo 3: Medidor de conductividad de soluciones electrolíticas	40
3.1) La celda de conductividad como parte de un circuito resonante	40
3.2) Experimentación final	45
3.3) Análisis de resultados	48
Capítulo 4: Aplicaciones y conclusiones	53
Referencias	56

INTRODUCCIÓN

En la década pasada, al inicio de experimentos diseñados para estimar el consumo de agua y nutrientes en vegetales *in situ* -por métodos físicos-, surgieron varios problemas que de manera natural condujeron al desarrollo de este trabajo.

La hipótesis principal de tales experimentos, fue la de aprovechar que los vegetales al absorber agua y nutrientes (sales minerales) por la raíz, forman una solución electrolítica que viaja por el tallo hasta sus hojas, para efectuar las conocidas funciones metabólicas en los mismos. Así, al lograr medir la resistencia eléctrica en una porción del tallo del vegetal, sería posible estimar la conductividad de la solución electrolítica y por consiguiente el consumo de agua y nutrientes, como indicador del estado metabólico de la planta.

Para la medición *in situ* de dicha resistencia, se utilizó un método invasivo pero no destructivo; es decir, la selección de la porción de tallo a medir fue mediante la inserción de electrodos delgados de plata (0.2 mm de diámetro) en la planta, para formar una “celda de conductividad natural”, análoga a las utilizadas en el campo de la electroquímica para la medición de “soluciones de laboratorio” (ácidos, bases, sales diluidas o fundidas, etc).

Los problemas encontrados, surgieron en parte porque los procesos de conducción de la corriente eléctrica en las soluciones electrolíticas son mucho más complejos que en los sólidos metálicos y semiconductores, además de las reacciones químicas que ocurren en las interfases metal-solución. Por otro lado, las punciones en los tallos, necesarias para el método de medición, originaron reacciones naturales de defensa del vegetal, las cuales se manifestaron como aislamiento eléctrico entre los electrodos de prueba y el medio electrolítico, debido a reacciones químicas adicionales en la interfase metal-solución.

Fue necesario apoyarse en la electroquímica. Por ello, el capítulo 1 de este trabajo, es una breve recopilación de los conceptos básicos sobre los procesos de conducción de la corriente eléctrica en las soluciones electrolíticas, a partir de la conducción en sólidos metálicos.

El capítulo 2, inicia con una recopilación de las técnicas clásicas y contemporáneas de medición de conductividad de soluciones electrolíticas (de laboratorio). Posteriormente, se presentan la iniciativa y el desarrollo de métodos y técnicas originales de medición, particularmente en lo referente a un nuevo tipo de celda de conductividad de geometría variable y una nueva instrumentación electrónica; esta última, como alternativa al puente de corriente alterna, equipo clásicamente utilizado para la medición de resistencias en medios electrolíticos. Se describen y discuten experimentos iniciales al respecto.

El capítulo 3 contiene la culminación de la instrumentación desarrollada, así como las evaluaciones finales (incluyendo el nuevo tipo de celda de conductividad) mediante soluciones de calibración, con las respectivas comparaciones contra estándares internacionales. Se hacen las discusiones pertinentes, dentro del contexto de la medición de la conductividad de soluciones electrolíticas de laboratorio.

En el capítulo 4 se describen las aplicaciones de este trabajo, particularmente en el campo de la biofísica vegetal (intención del trabajo), haciendo referencia a otras publicaciones al respecto. Contiene también las conclusiones de la tesis, así como perspectivas de mejoras a las tecnologías desarrolladas, de las cuales surgieron nuevas hipótesis que abren otras líneas de investigación en el campo tratado.

Las referencias bibliográficas se encuentran en la última sección.

CAPÍTULO 1

Conductividad de soluciones electrolíticas

La corriente eléctrica se define como el movimiento de cargas en cualquier medio, inclusive en el vacío. Se cuantifica por la rapidez de cambio de un total de carga Q en determinada región del espacio; i.e.

$$I = dQ/dt \quad (1.1)$$

Todo movimiento de cargas depende tanto de las causas que lo producen como de las propiedades del medio donde ocurre. En la mayoría de los casos, la corriente eléctrica surge como respuesta a una diferencia preestablecida de potencial eléctrico V (atracción-repulsión de cargas). Es común llamar voltaje a dicha diferencia de potencial eléctrico.

De acuerdo con la relación fenomenológica descubierta por Georg Simon Ohm, para muchos materiales, voltaje y corriente son proporcionales a través del parámetro llamado resistencia eléctrica R del medio conductor. La resistencia eléctrica refleja el grado de oposición al paso de la corriente e involucra tanto la geometría del material como las propiedades eléctricas del mismo; esto último mediante el parámetro de resistividad ρ . Para un medio conductor de longitud l y área seccional A , su resistencia eléctrica está dada por la expresión 1.2.

$$R = \rho (l/A) \quad (1.2)$$

Para el tratamiento del movimiento de cargas en medios de conducción, independientemente de la geometría de los mismos, es más conveniente utilizar la relación dada por Ohm en la forma expresada en la ecuación 1.3, donde \mathbf{E} es el campo eléctrico asociado al voltaje V , la conductividad σ es el recíproco de la resistividad ρ ; y \mathbf{J} es la densidad de corriente eléctrica en el medio ($\mathbf{J} = (I/A) \cdot \mathbf{n}$, con \mathbf{n} vector unitario normal al área de sección transversal A).

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.3)$$

La influencia del medio de conducción en los procesos de transporte de carga merece atención especial. Una primera clasificación es según el estado de la materia. Mientras que en los conductores sólidos (metales) la corriente se debe al flujo de electrones, en los semiconductores sólidos los portadores de carga son huecos y electrones. En volúmenes de materia líquida y gaseosa -y aún en plasmas-, explicar los fenómenos de transporte de carga involucra consideraciones adicionales a las que se hacen en materia sólida; ya que, entre otros, el flujo de corriente también se debe al transporte de iones.

Particularmente en líquidos electrolíticos, una primera gran diferencia es que la masa de un ion es de aproximadamente 10^4 veces la masa electrónica, por lo que los efectos cuánticos como deslocalización, intercambio y efecto túnel, son mucho menores en los

iones, con respecto a los electrones. Ante la presencia de un campo eléctrico, los iones masivos se mueven en el medio electrolítico a velocidades cinco órdenes de magnitud menores que la de los electrones deslocalizados.

Para determinar experimentalmente la conductividad (σ) de un líquido electrolítico, es necesaria una corriente de estímulo. Si esta última se aplica directamente con una fuente de fuerza electromotriz, existe la dificultad de confinar el volumen de solución a medir bajo contactos eléctricos adecuados, ya que la conducción electrolítica es acompañada por transferencia de masa y de carga en el seno de la solución, con la formación o descarga de iones en los electrodos de contacto -usualmente metálicos-, donde ocurren varias reacciones electroquímicas que afectan el proceso de medición. Desde los tiempos de Volta se sabe que el contacto de conductores metálicos con soluciones ácidas, básicas o salinas, genera potenciales electroquímicos que alteran medidas hechas con corriente directa (c.d.)^[1]; y aún cuando se utiliza corriente alterna (c.a.) para evitar dichos potenciales, existen otros procesos en la interfase metal-solución (electrólisis, generación de capacidades, etc.), que involucran cuidados especiales en los dispositivos de medición. Cabe mencionar que el contenedor de la solución y electrodos empleado en estos casos, es un instrumento que en la electroquímica se conoce como *celda de conductividad*.

En este capítulo se analizan los procesos de conducción en algunos materiales. Se toma como punto de partida a los sólidos metálicos, para posteriormente tratar lo relacionado con los líquidos, particularmente en soluciones electrolíticas.

1.1) Conductividad y relación de Ohm

Para un medio conductor en el que los portadores de carga sean de un solo tipo (q) y existan N portadores por unidad de volumen que se mueven con una velocidad de grupo \mathbf{v} ; se puede calcular la corriente a través de un elemento de área da en dicho medio (donde \mathbf{n} es un vector unitario normal a da). Esto se ilustra en la figura 1.1.

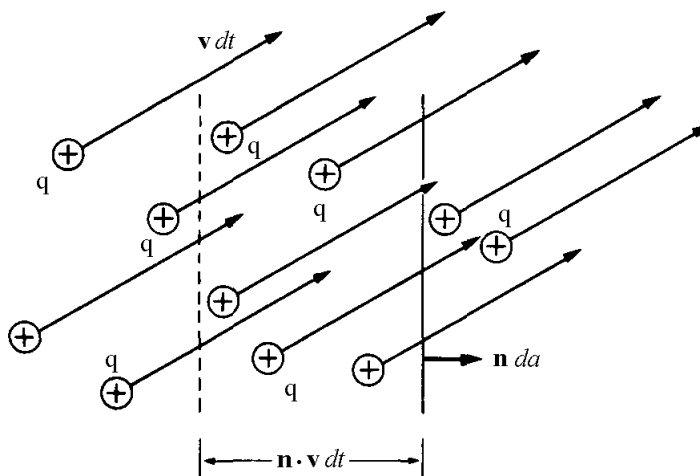


Figura 1.1 Movimiento de cargas en un medio conductor.

En el modelo mostrado, no se considera el movimiento térmico azaroso de cada portador de carga, porque ya se ha demostrado que el total de estos movimientos no ocasionan corriente neta alguna. Si se asigna la misma velocidad de arrastre \mathbf{v} a cada partícula; durante el tiempo dt cada portador de carga recorre una distancia $\mathbf{v} dt$, de donde la cantidad de carga total dQ que cruza el área da en el tiempo dt , es q veces la suma de todos los portadores de carga que en ese intervalo de tiempo se encuentran en el volumen $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dt da$; es decir, $dQ = q N \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dt da$. De acuerdo a la definición de corriente (ec. 1.1), ésta resulta ser

$$dI = dQ/dt = N q \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} da \quad (1.4)$$

Generalizando, si hay más de un tipo de portador de carga presente en el medio conductor, cada uno de ellos contribuirá en la forma dada en la ecuación 1.4, teniéndose el total de corriente expresado por

$$dI = [\sum N_i q_i \mathbf{v}_i] \cdot \mathbf{n} da \quad (1.5)$$

donde la suma es para cada tipo de portador de carga. Es de notarse que el término entre paréntesis es un vector con dimensión de corriente por unidad de área. Tal vector es lo que se conoce como la densidad de corriente \mathbf{J} ; i.e.

$$\mathbf{J} = \sum N_i q_i \mathbf{v}_i \quad (1.6)$$

con lo que la expresión 1.5 se puede escribir como

$$dI = \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} da \quad (1.7)$$

o bien en su forma integral

$$I = \int_s \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} da \quad (1.8)$$

Con respecto a la ecuación 1.6, si el movimiento de los portadores de carga es debido a un mismo campo eléctrico \mathbf{E} , cada velocidad de arrastre \mathbf{v}_i correspondiente es directamente proporcional al campo aplicado bajo su respectiva constante de movilidad μ_i , es decir: $\mathbf{v}_i = \mu_i \mathbf{E}$; con lo que la ecuación 1.6 se transforma en:

$$\mathbf{J} = \sum N_i q_i \mu_i \mathbf{E} \quad (1.9)$$

donde el factor $\sum N_i q_i \mu_i \equiv \sigma$ se conoce como la conductividad total del medio y corresponde a la suma de las conductividades $\sigma_i \equiv N_i q_i \mu_i$ atribuibles a cada tipo de portador de carga. Es común encontrar en textos y manuales de fisicoquímica^[2] valores de esta relación entre las conductividades iónicas σ^o de algunos elementos y compuestos; y la conductividad equivalente σ en soluciones electrolíticas acuosas, como los que se muestran como ejemplo en la tabla 1.1.

Al sustituir la definición de conductividad total σ en la ecuación 1.9, se obtiene la ya mencionada expresión para la relación de Ohm en su forma independiente de la geometría del medio conductor (ecuación 1.3).

Tabla 1.1 Ejemplos de conductividades equivalentes (σ) como suma de iónicas (σ^o) [2], de elementos y compuestos en soluciones acuosas a dilución infinita (25 °C). (a) Conductividades iónicas. (b) Conductividades equivalentes.

Cationes	σ^o_+ (mS/cm)	Aniones	σ^o_- (mS/cm)
K ⁺	73.52	Cl ⁻	76.34
H ⁺	349.82	NO ₃ ⁻	71.44
Ag ⁺	61.92	OH ⁻	198.0

Compuesto	σ (mS/cm)
KCl	149.86
HCl	426.16
AgNO ₃	133.36

Al considerar un volumen específico de medio conductor con geometría definida, - por simplicidad de forma regular como el que se muestra en la figura 1.2 (área seccional A y longitud L)-, sometido a un voltaje V en sus extremos que produce el campo E ; de la equivalencia entre estos últimos:

$$V = -\int_0^L E \cdot dl \Rightarrow E = \frac{V}{L} \quad (1.10)$$

y análogamente, de la ecuación 1.8 se obtiene $J = I/A$, que sustituido junto con la expresión anterior en la ecuación 1.3; se llega a:

$$\frac{I}{A} = \sigma \cdot \frac{V}{L} \Rightarrow V = \left(\frac{L}{\sigma \cdot A} \right) I \Rightarrow V = R \cdot I \quad (1.11)$$

que es la expresión para la relación de Ohm en términos de la geometría del material; en la que la resistencia eléctrica R del mismo corresponde al factor entre paréntesis según se anticipó en la ecuación 1.2.

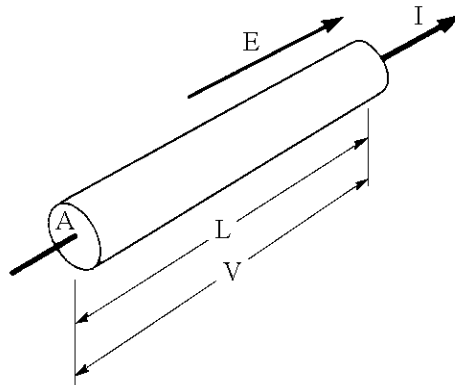


Figura 1.2 Trozo de material conductor.

1.2) Algunas propiedades de las soluciones

En el lenguaje común, se conoce como *solución* a una mezcla homogénea de dos o más sustancias. Dentro de la química, el término correcto es *disolución* y caracteriza a dicha mezcla formada por una (o varias) sustancia(s) llamada(s) *soluta(s)*, dispersada(s) hasta el tamaño molecular en otra más abundante a la que se denomina *disolvente*. En este trabajo, se usa *solución* como sinónimo de *disolución* y también *solvente* en lugar de *disolvente*. Se tratan únicamente soluciones líquidas (solvente líquido, particularmente agua) que llevan en su seno solutos originalmente sólidos o líquidos.

Las soluciones con solutos no volátiles presentan cuatro propiedades -llamadas coligativas-, que dependen únicamente del número de partículas en solución y no de la naturaleza de las mismas; estas propiedades son: el descenso de la presión de vapor del solvente, el descenso del punto de congelación, el aumento del punto de ebullición y los cambios en la presión osmótica. Tales propiedades, aún cuando son de interés desde el punto de vista físico ^[2], quedan fuera del enfoque de este trabajo; por ello es más conveniente clasificar a las soluciones simplemente como *no electrolíticas* y *electrolíticas*. En el primer caso, el soluto disuelto no presenta tendencia a la disociación en iones y permanece en forma molecular sin carga eléctrica neta, por lo que no tiene mucho sentido el análisis de sus propiedades eléctricas.

En las soluciones electrolíticas, el soluto se disocia en mayor o menor proporción en iones, aumentando así el número de partículas en solución y estableciendo las propiedades eléctricas de interés. Los primeros conocimientos de la *disociación electrolítica* se atribuyen a Svante Arrhenius, quien en 1887 postuló que “*los electrólitos se disocian en partículas cargadas eléctricamente, llamadas iones, de manera que la carga total de los iones positivos es igual a la carga total de iones negativos, teniéndose como resultado final que la solución en conjunto es neutra a pesar de la presencia de partículas cargadas eléctricamente*”^[2]. Arrhenius señaló además, que un electrólito en solución no se encuentra forzosamente disociado en su totalidad, sino que lo hace parcialmente, encontrándose en equilibrio con moléculas no disociadas de sustancia. La proporción de la disociación depende de la concentración del soluto, siendo mayor cuando ésta disminuye. Una disociación total, se da en soluciones diluidas a infinito; en otras diluciones, el electrólito se disocia parcialmente en un grado que depende de la naturaleza de la sustancia y de su concentración. Para diversos electrólitos en solución acuosa, el grado de disociación se puede determinar tanto por sus propiedades coligativas, como por conductometría; es decir, a través de la medición de su conductividad o conductancia específica.

Los solutos que presentan un grado alto de disociación en el solvente y ocasionan buena conductividad eléctrica en la solución, se denominan *electrólitos fuertes*; por el contrario, los que muestran una conductividad pobre debido a un grado bajo de disociación, se llaman *electrólitos débiles*. Tal clasificación depende tanto del soluto como del solvente utilizados; como ejemplo, el cloruro de litio es un electrólito fuerte en agua, pero es débil en propanona. En las soluciones acuosas, prácticamente todas las sales son electrólitos fuertes, al igual que muchos ácidos y bases. Entre los electrólitos débiles -también en soluciones acuosas- existen varios ácidos orgánicos (acético, propiónico, etc.), inorgánicos (bórico, hidrosulfúrico, etc.) y bases (hidróxido de amonio, de zinc y de plomo) que

exhiben relativamente poca conductividad, con propiedades coligativas que indican que están sólo ligeramente disociados, aún en concentraciones muy bajas.

Volviendo a la teoría de Arrhenius, se ha encontrado que el grado de disociación electrolítica establecido por él, concuerda muy bien en el caso de los electrólitos débiles, pero falla con los fuertes ya que las mediciones efectuadas tanto a través de sus propiedades coligativas como por conductometría, quedan fuera de los intervalos de exactitud esperados.

Otro aspecto en contra de la simple teoría de disociación al aplicarla a los electrólitos fuertes, es el hecho que Arrhenius consideró que las soluciones iónicas tenían un comportamiento ideal, equivalente al de soluciones que tuvieran el mismo número de moléculas neutras. Esta suposición es difícil de mantener, ya que mientras las fuerzas entre las moléculas neutras en soluciones débiles, son relativamente pequeñas, las atracciones electrostáticas entre las partículas cargadas eléctricamente pueden ejercer un efecto importante en el movimiento y distribución de los iones; por lo cual es dudoso que tales soluciones tengan un comportamiento ideal y tampoco se puede esperar que los iones actúen como las moléculas neutras e ideales. Los efectos producidos por interacciones iónicas pueden resultar muy pequeños en soluciones de electrólitos débiles, donde el número de iones no es muy grande y en consecuencia su comportamiento iría de acuerdo con las predicciones de Arrhenius; pero en los electrólitos fuertes, donde el número de iones es grande, el efecto de las atracciones interiónicas debe ser apreciable; lo cual es más notorio a medida que se incrementa la concentración y la valencia de los iones en la solución. En conclusión, se puede afirmar que la teoría de Arrhenius es válida cuando se aplica al comportamiento de coligación, conductancia eléctrica y equilibrio iónico de los electrólitos débiles; pero no predice la situación real cuando se trata a los electrólitos fuertes.

Desde 1923, P. Debye y E. Hückel ^[2, 4, 8], publicaron una teoría sobre la atracción interiónica, cuya hipótesis básica es la de considerar que cada ion de la solución se rodea por una “atmósfera”, -también iónica-, cuya carga neta es opuesta a la del ion central. Demostraron que las propiedades de los electrólitos en general están determinadas por la interacción del ion central y su “atmósfera”. Como la naturaleza de ésta depende de la valencia de los iones, de su concentración, de la temperatura y de la constante dieléctrica del medio; se deduce que éstos también son factores que determinan las propiedades termodinámicas de los electrólitos. A una temperatura y solvente dados, la constante dieléctrica tiene un valor fijo y las propiedades de los electrólitos deben depender sólo de las cargas iónicas y su concentración (no de la naturaleza específica de cada electrólito). Los análisis cuantitativos al respecto, si bien han demostrado que las atracciones interiónicas son el factor dominante en el comportamiento de los electrólitos fuertes, esto sólo tienen validez en soluciones muy diluidas, sin ampliarse todavía su aplicación a las soluciones concentradas. A la fecha, se ha encontrado que además de las atracciones interiónicas, también hay interacciones entre el solvente y los iones que originan asociaciones, ocurriendo acciones y modificaciones en éste como consecuencia de la carga eléctrica neta presente. Aunque la importancia de estos factores es apreciable y algunos de ellos se han investigado teórica y experimentalmente, todavía no se ha hecho un análisis completo de los problemas complejos involucrados.

1.3) Conducción electrolítica

Como se mencionó al principio de este capítulo, la corriente eléctrica en un medio conductor involucra una transferencia de carga por efecto de una diferencia de potencial eléctrico; sin embargo, el mecanismo de transferencia no es siempre igual. En los conductores *electrónicos*, como los metales sólidos o fundidos y ciertas sales sólidas (sulfuro cúprico, sulfuro de cadmio), la conducción tiene lugar por migración directa de los electrones libres a través del conductor, ocasionada por la aplicación de dicho voltaje externo. En este caso, los átomos o iones que componen al conductor no intervienen en el proceso, excepto por la vibración alrededor de sus posiciones medias de equilibrio, que modifica el recorrido libre medio de los electrones.

En los conductores *electrolíticos*, que incluyen soluciones de electrolitos fuertes y débiles, sales fundidas, y también algunas sales sólidas como el cloruro de sodio y el nitrato de plata, la transferencia electrónica tiene lugar por *migración iónica*, positiva y negativa, hacia los electrodos de contacto. Esa migración involucra no sólo una transferencia de carga sino también el transporte de materia; además, el flujo de corriente en los medios electrolíticos va siempre acompañado de cambios químicos en los electrodos que son muy característicos y específicos de las sustancias que componen el electrolito y los electrodos de contacto. También, mientras la resistencia de los conductores electrónicos generalmente se incrementa con la temperatura, la de los electrolíticos disminuye.

Los fenómenos básicos que ocurren cuando una corriente eléctrica fluye por una solución electrolítica, se comprenden mejor con un ejemplo específico. Considérese una celda de conductividad (figura 1.3), compuesta de electrodos inertes, conectados a una fuente de voltaje V y sumergidos en una solución acuosa de cloruro de sodio. El electrodo C (cátodo), conectado al lado negativo de V , es por donde entran los electrones a la solución procedentes de la batería o fuente de fuerza electromotriz. De manera similar, el electrodo A (ánodo), conectado al lado positivo de la batería, es por donde salen los electrones de la solución y regresan a V .

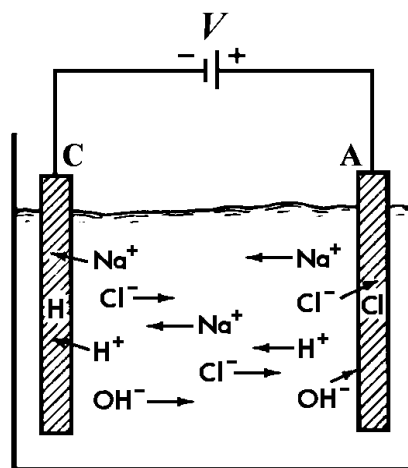
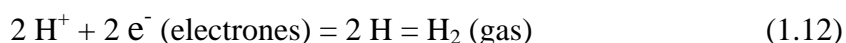


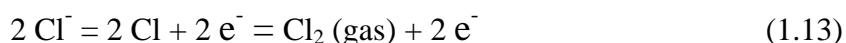
Figura 1.3 Conducción electrolítica.

Inicialmente, por la disociación de la sal, se tienen en la solución iones cloro y sodio (Cl^- y Na^+); y también algunos de hidrógeno y oxhidrilo (H^+ y OH^-) debidos a la ligera ionización del agua. Cuando se mantiene la corriente por la solución, el gas cloro escapa en el ánodo y el hidrógeno en el cátodo, mientras se forma hidróxido de sodio en la región de la solución próxima al cátodo. La explicación de estos cambios es la siguiente.

Los electrones entran en la solución por el cátodo C y se combinan con los iones hidrógeno para formar el elemento monoatómico. Al unirse dos átomos de hidrógeno forman una molécula de gas que escapa del electrodo. Las reacción que ocurre puede representarse mediante la ecuación 1.12:



Cuando los electrones abandonan la solución por el ánodo, por descarga de los iones cloro, cada uno de éstos al ceder un electrón se convierte en un átomo de cloro. Los electrones liberados de esta manera fluyen por el circuito externo desde el electrodo a la fuente de voltaje, mientras que los átomos de cloro se combinan entre sí para formar cloro gaseoso que escapa. Aquí la reacción es:



Es notable que dos electrones desaparecen en el cátodo para completar la formación de una molécula de hidrógeno y simultáneamente otros dos se forman en el ánodo por los iones cloro al formarse una molécula de cloro. El resultado neto es una transferencia de dos electrones desde el cátodo al ánodo.

También ocurre que los iones negativos o *aniones* emigran hacia el ánodo, mientras que los positivos o *cationes* van hacia el cátodo. Como estas partículas están cargadas, su movimiento constituye una corriente eléctrica. El movimiento de aniones es una forma de transporte para los electrones desde el cátodo. Con referencia a la figura 1.3, como el transporte de carga positiva hacia la *izquierda* puede considerarse un flujo de carga negativa hacia la *derecha*, la migración de los cationes es equivalente al flujo de electrones en dirección opuesta. En consecuencia, el resultado neto de la migración es un desplazamiento de los electrones por la solución y cada ion transporta una parte de la corriente total.

La formación de hidróxido de sodio en la región catódica de la celda se comprende porque de esta parte de la solución los iones hidrógeno han sido removidos por descarga en los electrodos, dejando en solución un exceso de iones oxhidrilo. Como éstos no tienen existencia independiente de los positivos, los iones de sodio emigran al compartimiento catódico en cantidad suficiente para dar una solución eléctricamente neutra. Cuando esta solución de iones de sodio y oxhidrilos se evapora, se obtiene hidróxido de sodio. El proceso del paso de corriente por un conductor electrolítico con todos los cambios químicos y migratorios asociados, se denomina *electrólisis*.

En resumen, se puede decir que el mecanismo de la electrólisis consiste básicamente en que los electrones entran y salen de la solución como consecuencia de los cambios químicos que se efectúan en los electrodos; y el paso de electrones por la solución es debido a la migración iónica de forma tal que entran tantos como salen.

Las reacciones químicas que ocurren en los electrodos (durante la electrólisis) dependen de la constitución de éstos y del solvente y soluto que forman el medio electrolítico. Por mencionar algunos ejemplos, en el ánodo no siempre ocurre una deposición iónica, sino que a veces es una reacción de oxidación tal como el paso de los iones ferrosos a férricos. De manera similar, la reacción en el cátodo puede ser de reducción, como acontece con el yodo que se transforma en iones yodo, o el ion estánnico al reducirse a estannoso.

Desde el siglo XIX se han encontrado comportamientos generales en la conducción electrolítica, como las leyes de Faraday de la electrólisis ^[2, 4, 10]. La primera ley establece que *la masa de una sustancia involucrada en la reacción de cualquier electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga que pasa por la solución*, la cual se cumple experimentalmente con toda exactitud siempre que el paso de corriente tenga lugar sólo por conducción. Se aplica tanto a electrolitos fundidos, como a soluciones de éstos y es independiente de la temperatura, presión, o naturaleza del solvente si éste es capaz de promover la ionización del soluto.

La segunda ley de Faraday de la electrólisis establece que *las masas de diferentes sustancias producidas por el paso de una corriente son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes*, donde se entiende por peso equivalente de una sustancia, al cociente de su peso atómico entre su valencia (por ejemplo, el peso equivalente del cobre es $63.546/2 = 31.773$ g).

También se puede enunciar esta segunda ley diciendo que *la misma cantidad de carga producirá cantidades químicamente equivalentes de todas las sustancias* que resultan de este proceso. Cabe mencionar que una consecuencia directa de la segunda ley de Faraday es que durante la electrólisis, una cantidad de carga de 96,487 Coulombs, siempre dan el peso equivalente de cualquier sustancia. Tal magnitud de carga, -usualmente aproximada a 96,500 Coulombs-, se conoce dentro la electroquímica como la constante de Faraday (F), o simplemente Farad. Esto último no debe confundirse con la unidad de capacidad en condensadores eléctricos, que también tiene el nombre de Farad y equivale a 1 Coulomb/Volt en el sistema MKS.

De igual manera que la primera ley, la segunda se mantiene muy rígidamente para electrolitos, tanto fundidos como en solución. Su validez también es independiente de la temperatura, presión y naturaleza del solvente, ya que el proceso entero de electrólisis se convierte en sí mismo a uno de transporte de un número dado de electrones a través del electrolito conductor. Puesto que un número de electrones no depende de la presión, temperatura, u otros factores, tampoco lo deberá hacer el proceso electrolítico, como en efecto sucede.

1.4) Porcentajes de transferencia de carga (números de transferencia)

De acuerdo con la descripción general de la relación de Ohm (sección 1.1) que involucra más de un tipo de portador de carga en el medio conductor (ecuación 1.9), es de esperarse que aún cuando la corriente fluye a través de una solución electrolítica por migración de iones positivos y negativos, la fracción de la corriente total debida a cada uno de éstos no es necesariamente igual. Como ejemplo, en soluciones diluidas de sulfato de magnesio, el ion magnesio lleva aproximadamente un 38 % de la corriente total, mientras que el ion sulfato acarrea el resto; esto es, 62 %. Análogamente, en las soluciones diluidas de ácido nítrico el ion nitrato transporta sólo el 16 % de la carga total y el ion hidrógeno el 84 % restante. Los iones sulfato e hidrógeno ocasionan la fracción mayor de corriente, porque se mueven con mayor velocidad que los iones restantes presentes. Si lo hicieran con igual velocidad transportarían la misma cantidad de carga. En general no sucede así y en un cierto período, el más veloz pasará por un plano determinado cualquiera en una mayor proporción y realizará también un porcentaje mayor de trabajo en el transporte de carga.

Es demostrable que si en determinada solución electrolítica todos los portadores de carga se desplazan una pequeña distancia d y se designa a la velocidad promedio de los cationes por v_+ , a su cantidad de carga por z_+ y al número de iones de esta naturaleza por n_+ ; y de manera análoga con v_- , z_- y n_- la velocidad, carga y número de aniones; entonces la corriente transportada por los iones positivos es: $I_+ = (n_+ v_+ z_+ e)/d$; y análogamente, la parte de corriente que llevan los aniones está dada por: $I_- = (n_- v_- z_- e)/d$.

Con base en lo anterior, la corriente total debida a ambos iones es: $I = I_+ + I_-$; es decir, $I = (n_+ v_+ z_+ e + n_- v_- z_- e) / d$; pero la condición de electro-neutralidad de la solución exige que la carga total de los cationes debe tener la misma magnitud que la de los aniones, o sea: $n_+ z_+ = n_- z_-$, con lo que $I = n_+ z_+ e (v_+ + v_-)/d$. De esta última expresión y las encontradas para las corrientes de cationes (I_+) y aniones (I_-), se deducen las fracciones de corriente τ_+ y τ_- debidas a cada tipo de ion:

$$\tau_+ = I_+ / I = v_+ / (v_+ + v_-) \qquad \tau_- = I_- / I = v_- / (v_+ + v_-) \qquad (1.14)$$

τ_+ y τ_- también se conocen como los *números de transporte o transferencia* del catión y anión respectivamente; además, el cociente de éstos equivale al cociente de sus velocidades promedio y se cumple que $\tau_+ + \tau_- = 1$.

1.5) Determinación de la conductancia electrolítica

Independientemente de los procesos de conducción en las soluciones electrolíticas, la resistencia eléctrica de un medio electrolítico se puede determinar mediante la relación de Ohm. De acuerdo con la ecuación 1.2, la resistencia R de un volumen de material cualquiera, es directamente proporcional a su longitud l e inversamente al área A de su sección transversal, esto es $R = \rho(l/A)$; donde la constante de proporcionalidad ρ es la

resistividad o resistencia específica, cuyo valor depende de las características y naturaleza del material. Es costumbre en vez de hablar de la resistencia R , hacerlo de la *conductancia* G , que es simplemente el recíproco de la resistencia eléctrica; i.e.

$$G = 1/R = \sigma A/l \quad (1.15)$$

donde $\sigma = 1/\rho$ es la conductividad o conductancia específica del material. Esta cantidad puede considerarse como la conductancia de un cubo de 1 cm de arista de cierto material, y se expresa en recíprocos de ohms (mhos o Siemens) por centímetro.

Aunque la conductancia específica es una propiedad del medio, al tratar con soluciones electrolíticas existe otra cantidad de mayor significado que es la conductividad *equivalente* A -también llamada conductividad molar-, la cual está definida como la de un volumen de solución que contiene un peso equivalente de la sustancia disuelta cuando se coloca entre dos electrodos paralelos entre sí a una distancia de 1 cm y suficientemente grandes para contener entre ellos toda la solución. No se determina directamente, sino que se calcula desde la conductancia específica. Si Co es la concentración de una solución en equivalentes gramo por litro, entonces la cantidad de equivalentes por centímetro cúbico es $Co/1000$, y el volumen que contiene un equivalente de soluto es $1000/Co$ cm³. Como σ es la conductancia de un centímetro cúbico, el factor $1000/Co$ cm³ aplicado a σ , proporciona dicha conductividad equivalente:

$$A = (1000/Co) \sigma \quad (1.16)$$

En la ecuación anterior, debe recordarse que Co se expresa en equivalentes de soluto por cada litro de solución. El problema de obtener A se reduce en sí a la determinación de la conductividad σ del electrólito; y ésta a su vez a la medición de la resistencia R de la solución y al conocimiento de la geometría de su contenedor (ec. 1.15).

Clásicamente, para medir resistencias de las soluciones electrolíticas, se ha empleado el método del puente de Wheatstone, cuyo circuito esquemático se muestra en la figura 1.4. La resistencia desconocida R_x a medir, se coloca en una de las ramas del puente, seguida de una resistencia patrón variable R_v , que puede ser un conjunto de décadas de resistencias conocidas ó un potenciómetro multivoltas calibrado. En la otra rama del puente (A-B) se tiene otra resistencia continuamente variable, que usualmente es un alambre uniforme de deslizamiento sobre el que se mueve el punto de contacto o cursor Cr , el cual divide la resistencia existente entre A y B, en la serie formada por R_1 y R_2 . El amperímetro M es conectado entre los puntos Cr y D para detectar la corriente que fluye de una a otra rama del puente.

La característica más relevante del puente de Wheatstone^[3], es que presenta una *condición de equilibrio* (también conocida como *condición de balance*), la cual se detecta cuando no existe flujo de corriente de una rama a otra del puente; i.e., cuando el amperímetro M (fig. 1.4) marca cero. Es fácil demostrar que dicha condición ocurre cuando los valores de los “productos cruzados de resistencias” son equivalentes; es decir, cuando $R_1 R_v = R_2 R_x$; de donde la resistencia desconocida queda expresada por la ecuación 1.17.

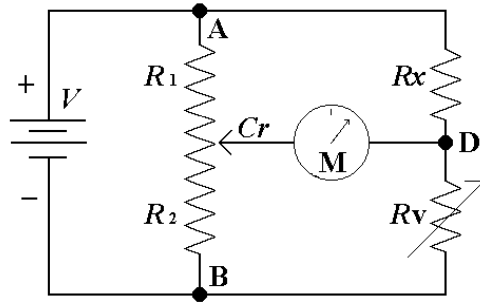


Figura 1.4 Puente de Wheatstone de corriente directa.

$$R_x = R_v (R_1/R_2) \quad (1.17)$$

De acuerdo con lo anterior, la metodología básica empleada en el puente de Wheatstone para la determinación de resistencias desconocidas, consiste en ubicar inicialmente a R_v en el orden de magnitud esperado para R_x y posteriormente buscar la condición de equilibrio del puente mediante el desplazamiento del cursor Cr , que determina los valores de R_1 y R_2 . El ajuste fino de dicha condición de equilibrio se logra reajustando R_v y el cursor Cr , de ser necesario.

Aunque el principio de funcionamiento del puente de Wheatstone es el mismo en diferentes casos, se han introducido modificaciones diversas en la técnica antes de que las resistencias electrolíticas sean determinables por este procedimiento^[1, 4]. En primer lugar, no es posible utilizar una corriente directa, puesto que ésta originaría electrólisis y cambios de concentración en los electrodos. Para evitarlo, se usa una corriente alterna, ordinariamente de una frecuencia de 500 a 2000 Hz. Esta corriente debe poseer una onda lo más próxima posible a la sinusoidal. Como una corriente de tal frecuencia está dentro del intervalo del oído humano, el amperímetro puede reemplazarse por unos audífonos. Cuando circula la corriente, se produce un zumbido que disminuye de intensidad cuando se está muy cerca de la condición de equilibrio, siendo mínimo el sonido en este punto. Teóricamente, el sonido debe ser nulo en la condición de equilibrio, pero a causa de la capacidad parásita introducida en la celda (que se trata con más detalle en el capítulo 2), no se logra tal estado ideal; sin embargo, colocando un condensador variable a través de la resistencia de comparación R_v , es posible agudizar el balance ajustando el valor del condensador al de dicha capacidad de la celda.

Las celdas usadas en la medición de conductancias electrolíticas son de diferentes tipos y formas, según el fin y precisión requeridas. Se construyen de vidrio, con electrodos de platino o de oro. Para eliminar las imperfecciones de la corriente y otros efectos en los electrodos, se recubren éstos electrolíticamente a partir de una solución de ácido cloroplatínico con una ligera capa de platino finamente dividido, llamado negro de platino a causa de su color. La distancia de separación de los electrodos en una celda determinada, depende de las soluciones a evaluar; en soluciones de conductancia elevada, los electrodos se encuentran muy espaciados, mientras que en las que son poco conductoras los electrodos se hallan muy próximos entre sí.

De acuerdo con la ecuación 1.15, la conductividad ó conductancia específica de un conductor electrolítico cualquiera está dada por

$$\sigma = (l/A) (1/R) \quad (1.18)$$

y de aquí, antes de que σ sea calculable a partir de la resistencia medida, se necesita conocer la razón l/A . Para una celda cualquiera dada, esta razón es fija y se denomina *la constante de la celda*. Para obtener su valor, no es preciso determinar l y A , -aunque por métodos físicos, eso es bastante confiable^[5]. Usualmente, se coloca una solución en la celda cuya conductividad es conocida; se mide la resistencia, y se calcula el producto σR . Una vez conocido el valor geométrico l/A , la conductancia específica de cualquier otra solución, -cuya resistencia se determinó en la misma celda-, se deduce de la relación 1.18.

Para determinar constantes de celdas, se usan soluciones 1, 0.1 ó 0.01 molar de cloruro potásico. Una solución de unidad molar es aquella que contiene un mol gramo de sal por decímetro cúbico de solución; así, para obtener una solución de cloruro de potasio a la concentración 1 molar, se disuelven 74.555 g del mismo en agua pura, aforados a un litro de solución. Las soluciones 0.1 y 0.01 molar contienen proporcionalmente 7.4555 y 0.74555 g de cloruro potásico por litro de solución acuosa.

1.6) Agentes modificadores de la conductividad electrolítica

Como se menciona al principio de este capítulo, en las soluciones electrolíticas existen varios factores que afectan tanto la conductividad de las mismas, como la determinación experimental de sus valores (medición).

Los detalles y cuidados que hay que tomar en cuenta en la medición de conductividades de soluciones electrolíticas (técnicas experimentales), se tratan en el capítulo 2. En esta sección se mencionan brevemente los agentes que modifican dicha conductividad, sus efectos y causas, así como el grado en el que influyen. Se describen a continuación las modificaciones que ocurren en la conductividad electrolítica debidas a la concentración del soluto, a los cambios térmicos, a la constante dieléctrica del medio solvente, a la atracción interiónica, a las velocidades absolutas de los iones y al grado de ionización en dichas soluciones.

1.6.1) Variación de la conductancia con la concentración

Tanto la conductancia específica como la equivalente de una solución varían con la concentración. Para electrólitos fuertes a concentraciones hasta de varios equivalentes por litro, la conductancia específica aumenta marcadamente con el incremento de concentración. En contraste, las conductancias específicas de los electrólitos débiles comienzan con valores más bajos en soluciones diluidas y se incrementan mucho más gradualmente. En ambos casos el incremento en la conductancia con la concentración se debe al incremento en el número de iones por unidad de volumen de la solución. En los

electrólitos fuertes el número de iones por centímetro cúbico se incrementa en proporción a la concentración. En los débiles, sin embargo, el aumento puede ser menos pronunciado a causa del cambio de la ionización parcial del soluto, y en consecuencia la conductancia no varía tan rápidamente como en los electrólitos fuertes.

De manera contraria a lo que sucede con la conductancia específica, la equivalente de los electrólitos fuertes y débiles aumenta con la dilución. La razón de todo esto es que el decremento en la conductancia específica es mayor que el compensado por el incremento en el valor de $1/C_0$ por dilución, y por lo tanto, Λ asciende. Los valores de Λ correspondientes a electrólitos fuertes y débiles se comportan de manera distinta al disminuir la concentración. Al diluir un electrólito fuerte, la conductancia equivalente se aproxima rápidamente al valor límite de la conductancia a la concentración cero, Λ_0 . Por otra parte, aunque la conductancia equivalente de los electrólitos débiles aumenta rápidamente por dilución, en las concentraciones mencionadas está muy lejos de su límite. Por ejemplo, a 25 °C para el cloruro sódico 0.001 M el valor de Λ es 123.7 frente a 126.5 que corresponde a Λ_0 . A la misma concentración y temperatura Λ para el ácido acético es 49.2, mientras que Λ_0 vale 390.7. A causa de esta diferencia fundamental de comportamiento de las conductancias equivalentes por dilución de electrolitos fuertes y débiles, se han usado diversos procedimientos para obtener las conductancias equivalentes límites.

No es aconsejable llevar a cabo la medición de soluciones acuosas con concentraciones tan bajas como 0.0001 M, puesto que en tales diluciones la conductancia del agua llega a ser una parte apreciable del total. Sin embargo, si se conoce la conductancia del agua inicial, esta puede restarse de la específica de la solución, para dar la debida al electrólito.

1.6.2) Variaciones con la temperatura

La conductancia de todos los electrólitos se incrementa con la temperatura. Esta variación puede expresarse mediante la ecuación:

$$\Lambda_{0(T)} = \Lambda_{0(25\text{ }^\circ\text{C})} [1 + \beta(T - 25)] \quad (1.19)$$

donde $\Lambda_{0(T)}$ es la conductancia equivalente límite a T °C, $\Lambda_{0(25\text{ }^\circ\text{C})}$ es la de referencia (la correspondiente a 25 °C) y β una constante que en el caso de las sales ordinariamente va de 0.022 a 0.025 y en los ácidos está entre 0.016 y 0.019. Un comportamiento análogo presentan las conductancias equivalentes de los electrólitos fuertes en concentraciones finitas. Sin embargo, con los débiles la variación de Λ con la temperatura no es tan regular, porque en ellos no sólo cambian las velocidades de los iones y las fuerzas interiónicas, sino también el grado de disociación.

1.6.3) Influencia de la constante dieléctrica del solvente

El comportamiento de la conductancia en los solventes no acuosos depende mucho de la constante dieléctrica del medio. La constante dieléctrica del agua es elevada, 78.6 a 25 °C; mientras que en la mayoría de los solventes restantes es considerablemente más baja. Las constantes dieléctricas a 25 °C para el alcohol metílico, etílico y dioxano son 31.5, 24.3 y 2.2 respectivamente. Cuando la constante dieléctrica de un solvente disminuye, la conductancia de un electrólito en el medio decrece también. Fuera de este abatimiento y del hecho que algunos electrólitos que son fuertes en el agua pueden ser débiles en otros solventes, el comportamiento de la conductancia de estas sustancias no es muy distinta en los solventes no acuosos que en el agua, siempre que la constante dieléctrica se encuentre por encima de 25. Por ejemplo, los haluros y nitratos alcalinos, los tiocianatos alcalinos y alcalino térreos y las sales tetralquilamónicas son electrólitos fuertes en los alcoholes etílico y metílico y se comportan de manera muy análoga a como lo hacen los electrólitos fuertes en agua. De nuevo, el ácido pícrico, diversos ácidos acéticos sustituidos y los fenoles son electrólitos débiles en el alcohol metílico, como lo son también el ácido clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico en alcohol etílico.

En los solventes de constante dieléctrica menor que 25, la dependencia de la conductancia equivalente sobre la concentración es compleja ^[7]. Las gráficas de $\log A$ contra $\log C$, en lugar de ser lineales o ligeramente curvas como en el caso de los solventes de constante dieléctrica elevada, contienen mínimos que aparecen a concentraciones más bajas, según sea cada vez menor la constante dieléctrica.

1.6.4) Teoría de la atracción interiónica en la conductancia

La disminución de la conductancia equivalente con el incremento en la concentración para electrólitos débiles, se debe esencialmente a un decremento en el grado de ionización; sin embargo, esta explicación no se puede aplicar a los electrólitos fuertes porque en las soluciones más diluidas los iones están completamente disociados. En consecuencia, para justificar la variación de A con la concentración en los electrólitos fuertes, debe buscarse alguna otra explicación.

Al respecto, la teoría de Debye-Hückel ^[8] sobre la atracción interiónica, establece que cada ion se halla rodeado por una “atmósfera” de otros iones cuya carga neta es opuesta a la del ion central. Cuando no hay una fuerza externa aplicada sobre los iones, esta atmósfera se encuentra esférica y simétricamente distribuida alrededor del ion central. Sin embargo, cuando se aplica una fuerza tal como la debida al voltaje aplicado en los electrodos sumergidos en la solución durante la medición de la conductividad, entonces se ponen en movimiento los electrones y como consecuencia de ciertos efectos y cambios en la atmósfera iónica, se produce una disminución de la velocidad de los iones. Debye y Hückel fueron los primeros en señalar que estos efectos son dobles; esto es, *la relajación de la atmósfera iónica* a causa de la diferencia de potencial eléctrico aplicada y *el efecto electroforético*. Lo primero surge del hecho de que cualquier ion central y su atmósfera se hallan con carga opuesta, es decir, cuando el ion central está cargado positivamente la

atmósfera es negativa y viceversa. A causa de esta diferencia de signo entre la atmósfera y el ion central, el campo eléctrico a través de la combinación producirá el movimiento del ion central en una dirección y de la atmósfera en otra. Así, si el primero es positivo tiende hacia el cátodo y su atmósfera iónica hacia el ánodo. La simetría de la atmósfera alrededor de cada ion se destruye por estas tendencias opuestas y se altera. En este estado, la fuerza ejercida por la atmósfera sobre el ion no permanece uniforme en todas las direcciones, sino que es mayor “atrás” que “en el frente” del mismo; y en consecuencia, experimenta una fuerza de oposición que es retardadora de su movimiento y el ion se mueve con mayor lentitud por estas atracciones interiónicas.

El efecto *electroforético* surge del hecho de que cada ion en movimiento a través de la solución, no viaja por un medio estacionario, sino por uno en oposición al del ion. Dichos iones están generalmente solvatados y cuando se mueven arrastran consigo parte del solvente. Cualquier ion positivo que migra hacia el cátodo, tiene que desafiar en su camino al medio en movimiento con los iones negativos dirigiéndose hacia el ánodo. De manera similar, los iones negativos tienen que migrar al ánodo a través de las moléculas de solvente arrastradas por los iones positivos que se desplazan en dirección opuesta. Estas contracorrientes hacen más difícil que el ion se mueva en la solución y ocasionan en el mismo un descenso de velocidad, de forma análoga a como la natación en contracorriente de un río lo hace en un nadador.

Debye y Hückel demostraron que ambos efectos retardadores sobre el ion producen un decremento en la conductancia equivalente que depende de la concentración. Su tratamiento matemático fue ampliado por Lars Onsager^[9] para incluir no sólo la relajación y efectos electroforéticos, sino también el movimiento browniano de los iones.

1.6.5) Velocidades absolutas de los iones

La velocidad absoluta con que se mueven los iones a través de una solución, depende de la naturaleza de los mismos, de su concentración en la solución, de la temperatura y de la diferencia de potencial eléctrico por centímetro de camino conductor. Tales velocidades se pueden medir directamente por métodos como el de frontera móvil^[2], o bien se calculan por mediciones de conductancia. Sobre esto último, ya se ha demostrado que *a dilución infinita, la velocidad de cualquier ion en cm/s, bajo una caída de potencial de 1 V/cm, está dada por el cociente de la conductividad límite del ion (σ^o) entre la constante de Faraday ($F = 96,487 \text{ Coulombs}$)*^[2,4], lo cual se resume en las expresiones para las constantes de movilidad iónica límite:

$$\mu_+^o = \frac{\sigma_+^o}{F} \quad \text{y} \quad \mu_-^o = \frac{\sigma_-^o}{F} \quad (1.20)$$

Las movilidades límite de cierto número de iones calculadas con ayuda de las ecuaciones 1.20, desde las conductancias iónicas equivalentes, se muestran en la tabla 1.2.

Se puede observar que las velocidades correspondientes son inusualmente bajas. Además, con la excepción de los iones hidrógeno y oxhidrilo, las velocidades para los diversos iones no son muy diferentes; los iones hidrógeno y oxhidrilo tienen alta movilidad y este hecho constituye la base de las diversas aplicaciones de la medición de conductancias.

TABLA 1.2 Movilidades iónicas absolutas a 25 °C ($\text{cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ seg}^{-1}$).

Catión	μ°_+	Anión	μ°_-
K^+	0.000762	Cl^-	0.000791
Na^+	0.000520	Br^-	0.000812
Li^+	0.000388	I^-	0.000796
NH_4^+	0.000760	NO_3^-	0.000740
H^+	0.003620	HCO_3^-	0.000461
Ag^+	0.000642	OH^-	0.002050
Ti^+	0.000774	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	0.000424
Ca^{++}	0.000616	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$	0.000411
Ba^{++}	0.000659	ClO_4^-	0.000705
Sr^{++}	0.000616	SO_4^{--}	0.000827
Mg^{++}	0.000550	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$	0.001040
La^{+++}	0.000721	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}$	0.001140

1.6.6) Grado de ionización y conductancia

Arrhenius atribuía el decremento de la conductividad equivalente Λ (por aumento de concentración), sólo a la variación del grado de disociación iónica α del electrolito. Esto, aún cuando no es totalmente cierto, permite calcular el grado de ionización mediante el simple cociente Λ/Λ_o , que se usa con muy buena aproximación en electrolitos débiles. Con base en algunos análisis de velocidades absolutas de iones, ya se ha demostrado ^[2] que el cociente Λ/Λ_o tiene la expresión:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_o} = \frac{\alpha(\mu_+ + \mu_-)}{(\mu_+^{\circ} + \mu_-^{\circ})} \quad (1.21)$$

donde sólo bajo la suposición de que las movilidades iónicas a cualquier concentración finita son iguales que a dilución infinita, entonces $(\mu_+ + \mu_-) = (\mu_+^{\circ} + \mu_-^{\circ})$ y de ahí

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_o \quad (1.22)$$

De acuerdo a lo anterior, el grado de disociación de un electrolito es la unidad a dilución infinita. Por otro lado, cuando se incrementa la concentración, Λ disminuye y también lo hace α .

La ecuación 1.22 no se aplica a los electrolitos fuertes, porque en ellos el decremento de Λ con la concentración se debe a la atracción interiónica y no a la disociación parcial. Sin embargo, con pequeñas correcciones, Λ/Λ_0 da el grado de disociación de los electrolitos débiles. En éstos la variación de Λ con la concentración es debida a dos factores, que son la disociación parcial del electrolito y las atracciones interiónicas presentes. A causa del grado de disociación relativamente bajo de estos electrolitos, las concentraciones de los iones presentes en solución son muy pequeñas, y lo son también los efectos interiónicos. En consecuencia, la mayor parte del decremento en la conductividad equivalente se debe a la disminución de α , y la ecuación 1.22 se cumple con bastante exactitud.

1.7) Símbolos de la conductividad

En la mayoría de los textos, manuales y artículos de física, donde se discuten los procesos de conducción eléctrica principalmente en sólidos tanto metálicos como semiconductores, se acostumbra simbolizar a la conductividad mediante la variable σ . En el área de la física química, particularmente en electroquímica, el tema de conductividad se dedica principalmente a líquidos, algo a gases y ocasionalmente a la materia sólida; usándose por lo general a la variable k como símbolo de la conductividad, también llamada conductancia específica.

Cronológicamente, este trabajo empezó bajo conceptos puramente físicos. A lo largo de su desarrollo fue necesario incursionar gradualmente al campo de la electroquímica, encontrando –entre otros- la dualidad de símbolos mencionada en el párrafo anterior. Para evitar confusiones y a la vez reflejar dicha transición de la física del estado sólido a la electroquímica, en este capítulo introductorio se ha utilizado a la variable σ como símbolo de la conductividad tanto para sólidos como líquidos. En los capítulos siguientes, se reemplaza σ por la variable k , como símbolo exclusivo de la conductividad de soluciones electrolíticas.

CAPÍTULO 2

Mediciones de conductividad de soluciones electrolíticas

Con base en el capítulo anterior, se puede afirmar que los procesos de conducción de la corriente eléctrica en las soluciones electrolíticas son mucho más complejos que en los sólidos, tanto metálicos como semiconductores. Puntualizando brevemente los factores adicionales, -con respecto al estado sólido-, que intervienen en la conducción electrolítica, se pueden mencionar la transferencia no sólo de carga sino también de masa, tanto de electrones como de iones y sus velocidades absolutas, la atracción interiónica, las reacciones electroquímicas, la dependencia del tipo de solvente y de la concentración del soluto, etc.

No obstante lo anterior, la resistencia eléctrica de un medio electrolítico se puede determinar experimentalmente mediante métodos de comparación contra resistencias calibradas de estado sólido, teniendo en cuenta varios cuidados especiales que se requieren en el tipo de contenedor o celda de conductancia a utilizar para la solución, -incluyendo el tipo de electrodos-, así como en los circuitos eléctricos o electrónicos usados en la medición. Una vez que se conoce la resistencia eléctrica R_s de un volumen de solución determinado, la conductividad k de la solución en general se obtiene mediante la expresión de Ohm y el conocimiento directo o indirecto de los parámetros geométricos de la celda de conductancia utilizada en la medición de dicha R_s .

La determinación experimental de la resistencia óhmica R_s de un volumen de solución no es un proceso trivial. Esto se debe, en gran parte, a los cuidados especiales mencionados, además de la necesidad de un modelo realista para el circuito eléctrico equivalente que involucra la celda de conductancia que contiene la solución a evaluar. Por ello, este capítulo se dedica inicialmente al análisis y discusión de las técnicas clásicas y contemporáneas de la medición de resistencias de soluciones electrolíticas; para posteriormente proponer técnicas originales de medición, particularmente en lo referente a un nuevo tipo de celda de conductividad de geometría variable y a un nuevo circuito electrónico para la evaluación de dicha R_s .

2.1) El método clásico de medición

Las medidas de conductividad eléctrica en soluciones electrolíticas marcan, entre otros, los inicios de la electroquímica; de hecho, desde 1857, R. Clausius demostró la presencia de iones en soluciones electrolíticas y verificó la validez de la relación de Ohm en las mismas, mediante electrólisis con corriente directa, a muy bajos voltajes; utilizando como medio de contacto electrodos cuya generación de potenciales electroquímicos era despreciable con respecto a la fuerza electromotriz aplicada a la solución ^[4].

Elementalmente, para evaluar la conductividad k de una solución electrolítica, primero debe confinarse en un contenedor de material químicamente inerte y aislante eléctrico; esto último con la excepción de los contactos eléctricos adecuados en las caras

extremas del volumen de solución a medir. Tal dispositivo se conoce como celda de conductividad. En la figura 2.1 se ilustra una celda de forma cilíndrica recta, con longitud l y área seccional A .

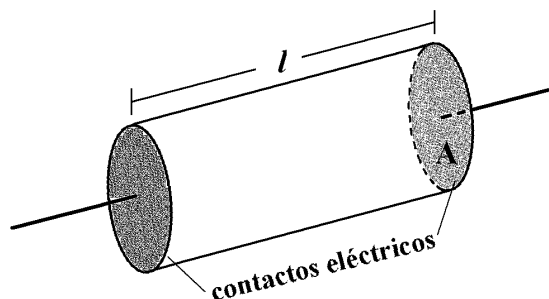


Figura 2.1 Celda de conductividad elemental.

Teniendo ya el volumen de solución fijo (l y A constantes), la determinación de su conductividad k se reduce a medir la resistencia R_s entre los contactos de la celda y conocer la constante geométrica de la misma (l/A); es decir

$$k = (l/A) (1/R_s) \quad (2.1)$$

La precisión con que se determine k dependerá de las incertidumbres con que se evalúen la constante de la celda y la resistencia de la solución.

Tradicionalmente, para la evaluación de la resistencia (sección 1.7), el puente de Charles Wheatstone, -inventado en 1843-, ha sido ampliamente usado por su alta sensibilidad y precisión en la determinación de resistencias por comparación, usando medidores de corriente y/o voltaje, - no tan elaborados y precisos como los actuales -, como detectores de nulos que garantizaban la validez de la comparación; sin embargo, con el desarrollo del estado sólido y el advenimiento de la tecnología digital, hoy en día se cuenta con dispositivos y equipos accesibles que sobradamente cubren la precisión de los antiguos puentes de Wheatstone.

Con respecto a la determinación de la constante de la celda, se han utilizado soluciones de calibración, - particularmente de cloruro de potasio (KCl)-, a diferentes concentraciones, cuyos valores de conductividad han sido determinados con alta precisión, con distintos tipos de celdas y a diferentes temperaturas^[2, 6, 10-12]; así, con una solución patrón, se mide la resistencia de ésta para conocer el factor l/A (fijo) necesario para la evaluación de otras soluciones.

Sobre los materiales usados en las celdas de conductividad (contenedor y electrodos), hay una variedad de formas y tipos (ver figura 2.2), dependiendo de las soluciones a evaluar y las precisiones requeridas, sin descuidar el tipo de estímulo eléctrico a emplear en la determinación de la resistencia R_s y, por consiguiente, de la conductividad de la solución. Sobre esto último, es un hecho que el uso de corrientes directas (c.d.) es impráctico ya que los electrodos encargados del contacto eléctrico con la solución, se "polarizan" rápidamente; es decir, ocurren reacciones químicas en los electrodos (oxidación

y reducción, entre otras), que generan potenciales eléctricos opuestos a los voltajes aplicados; por lo que es altamente recomendable el uso de corrientes alternas (c.a.). Para la construcción del contenedor y los electrodos de la celda, en el primero se usan materiales aislantes eléctricos y químicamente inertes (como el vidrio). Para los electrodos, materiales conductores eléctricos, químicamente inertes e impolarizables, como los de platino recubierto de negro de platino, los de calomel y los de plata clorurada, entre otros ^[1, 2, 4]. En la geometría de la celda, particularmente sobre las áreas y la separación de los electrodos, es deseable que en soluciones de conductividad elevada los electrodos se encuentren muy alejados o con poca área de contacto; a diferencia de las de baja conductividad en las que los electrodos deben estar muy próximos entre sí o con mayor área. Lo anterior es para evitar medidas extremas en el valor esperado para la resistencia R_s , de tal forma que no influyan significativamente las resistencias de los conductores de conexiones (valores muy bajos), ni resistencias muy elevadas comparables con el “aislante” del contenedor de la solución.

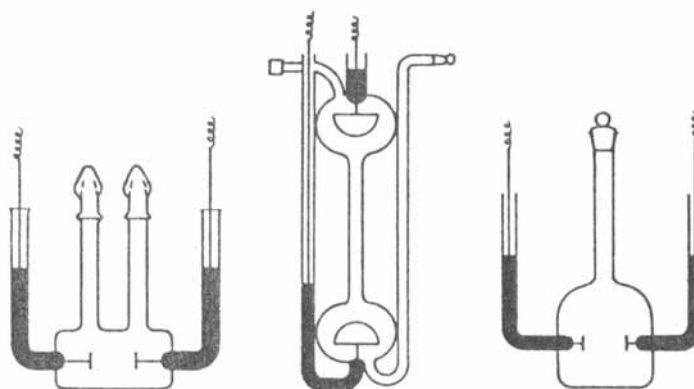


Figura 2.2 Algunos tipos de celdas de conductividad.

De acuerdo con lo anterior, no ha existido una celda “universal” mediante la cual se puedan confirmar los valores de conductividad de las diversas soluciones electrolíticas, reportados en los textos y manuales del área, con las precisiones alcanzadas. También ha jugado un papel importante el método y la instrumentación con que se ha evaluado la resistencia de cada solución, previa evaluación de las constantes de la celdas (l/A) usadas para cada "familia" de soluciones electrolíticas.

2.2) Técnicas contemporáneas de medición

Desde hace poco mas de tres décadas, los fenómenos importantes involucrados en las celdas de conductividad se han modelado mediante el circuito eléctrico mostrado en la figura siguiente ^[1, 13].

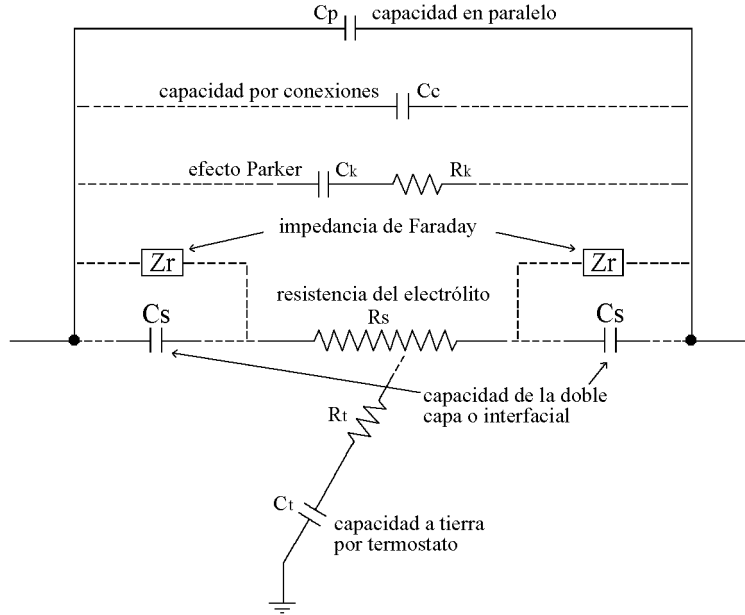


Figura 2.3 Modelo eléctrico de una celda de conductividad.

A continuación se describen brevemente las partes del modelado, con algunas estimaciones de sus magnitudes, para tener una idea del grado en que influyen en la medición de la resistencia del electrolito R_s .

La capacidad en paralelo C_p es propiamente la de la celda de conductividad, formada por los electrodos y el medio existente entre los mismos. Es fácil demostrar que su magnitud –en el sistema MKS– está dada por la expresión 2.2, donde D es la constante dieléctrica del medio y l/A la constante de la celda.

$$C_p = \frac{10^{-9} D}{36\pi \cdot (l/A)} \quad (2.2)$$

En soluciones acuosas, el valor de D puede aproximarse al del agua (~ 78); por lo que para una celda con constante de 1 cm^{-1} (100 m^{-1}), el valor de C_p resulta inferior a 7 pF , que involucra una reactancia capacitiva ($X_c = 1/[2\pi f C_p]$) del orden de $20 \text{ M}\Omega$, a la frecuencia $f = 1 \text{ kHz}$. Tal valor de X_c , en paralelo con una resistencia del electrolito de valor extremo $R_s = 10 \text{ k}\Omega$, afectaría el valor de ésta en menos del 0.05% . Por lo general, dicha capacidad en paralelo es despreciable, exceptuando mediciones muy precisas de R_s .

La capacidad por conexiones C_c , es la debida a los cables (conductores aislados) necesarios para conectar la celda en el circuito de medición. Para estimar la influencia de la capacidad parásita por unidad de longitud involucrada en el caso extremo de cables juntos, como se ilustra en la figura 2.4, ya se ha demostrado^[14] que ésta se determina mediante la expresión 2.3, donde R_a es el radio del cable hasta el aislante, R_c el radio del conductor ($R_c < R_a$) y ϵ la permitividad eléctrica del medio.

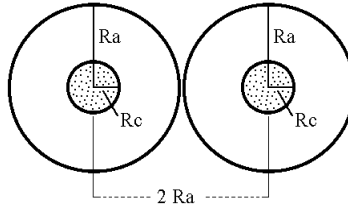


Figura 2.4 Corte transversal de dos conductores aislados juntos.
Ra: radio hasta el aislante. *Rc*: radio del conductor.

$$C_c = \frac{\pi \cdot \epsilon}{\cosh^{-1}(R_a / R_c)} \quad (2.3)$$

Usualmente, el tipo de cable usado en dichas conexiones es de calibre AWG 20 ($R_c \approx 0.4$ mm) y aislante con diámetro de 3 mm ($R_a \approx 1.5$ mm), por lo que el cociente R_a/R_c es aproximadamente 4. Tomando la permeabilidad eléctrica del medio como la del espacio libre (8.8542×10^{-12} F/m), la capacidad parásita involucrada resulta de 13.5 pF/m; la cual bajo los mismos parámetros usados en la estimación de C_p , presenta una reactancia capacitiva superior a 10 M Ω , que afectaría una resistencia extrema del electrolito ($R_s = 10$ k Ω) en menos de 0.085 %. Al igual que en el caso anterior, la capacidad C_c también es despreciable, exceptuando mediciones muy precisas de R_s .

Con respecto al efecto Parker, -modelado en la figura 2.3 por la impedancia formada por la resistencia R_k en serie con la capacidad C_k -, éste sólo se manifiesta a frecuencias altas (10^5 Hz) y en soluciones de resistencia elevada (10^5 Ω), como los casos de soluciones muy diluidas dentro de celdas de conductividad no muy bien diseñadas. Es más notable cuando buena parte de los conductores de conexión a los electrodos, están muy próximos a la solución (o peor aún, “inmersos” en la misma con poco espesor de aislante), ya que ocurre por la presencia de un camino resistivo a través del electrolito y hacia dichas conexiones, por acoplamiento capacitivo. De manera similar, se presenta la impedancia formada por R_t y C_t debida al termostato clásicamente usado para mantener constante la temperatura de celda y solución.

Ambas impedancias, -de Parker y de termostato-, pueden eliminarse con reguladores de temperatura y diseños de celdas apropiados; ó en el peor de los casos resultan insignificantes cuando se evalúan soluciones de resistencia no muy elevada (hasta 10 k Ω) o con frecuencias no muy altas (hasta 10^4 Hz).

Con los argumentos anteriores, el modelo eléctrico fenomenológico de las celdas de conductividad ilustrado en la figura 2.3, puede reducirse a la resistencia del electrolito R_s , en serie con las capacidades de la doble capa C_s , que a su vez están en paralelo con las impedancias de Faraday Z_r . Estas últimas se discuten mas adelante. Nótese que al despreciar la influencia de las capacidades en paralelo y por conexiones, así como el efecto Parker y el de termostato; se pueden esperar incertidumbres inferiores a 0.1% en la determinación de resistencias de soluciones electrolíticas (R_s) no mayores a 10 k Ω , usando frecuencias hasta del orden de 10^4 Hz.

La capacidad de la doble capa C_s , merece atención especial por el grado en el que influye en la determinación de R_s y porque surge precisamente del proceso de medición, particularmente de la interfase metal-solución en la celda de conductividad, confirmando una vez más la famosa frase de Dirac: “*medir es perturbar*”.

En la figura 2.5 se ilustra de forma simplificada una celda de conductividad y su circuito eléctrico reducido, según lo mencionado en la página anterior. Desde los tiempos de Volta se sabe que el contacto de conductores metálicos con soluciones ácidas, básicas o salinas, genera potenciales electroquímicos con polaridad fija; i.e. de corriente directa; así, la celda de conductividad presenta un electrodo cargado positivamente y el otro con carga negativa, por el simple hecho de contener a la solución electrolítica. Como efecto inmediato, el electrodo positivo atrae iones negativos de la solución y el electrodo negativo atrae iones positivos. Con el incremento de la distancia desde cada electrodo hacia la solución, sus respectivos efectos de orientación y atracción sobre los iones correspondientes se hacen más difusos debido al desorden térmico (movimiento Browniano) ^[15], por lo que cada electrodo atrae sólo una capa de iones de la respectiva carga opuesta, mismos que quedan en la solución ya sea adyacentes al electrodo correspondiente, o a lo más separados por una capa de moléculas del solvente.

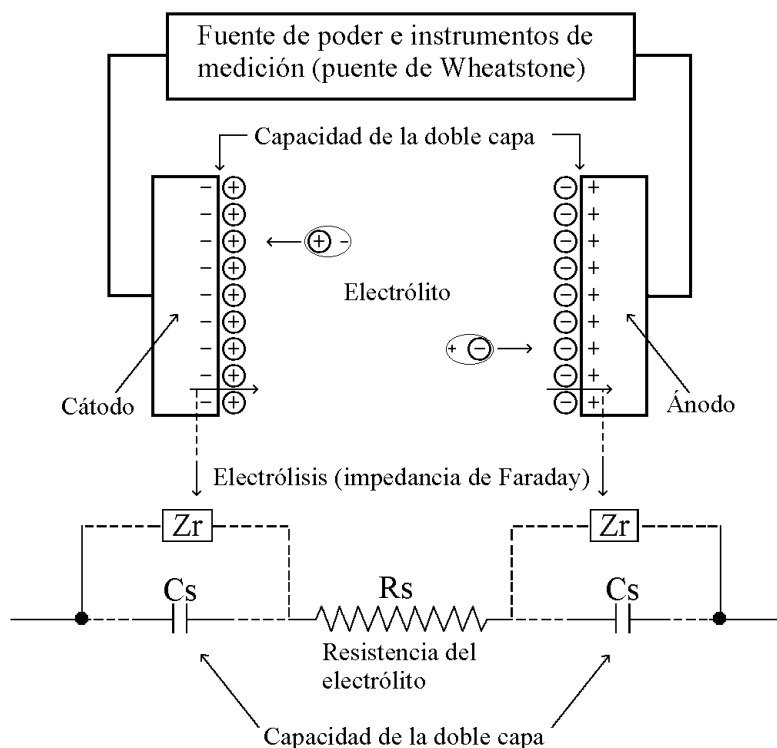


Figura 2.5 Capacidad de la doble capa e impedancia de Faraday.

De esa forma, la doble capa existente en cada interfase electrodo-solución, está formada por la capa de cargas en el electrodo y la capa de iones adyacentes en la solución, lo que finalmente constituye un condensador eléctrico, cuya capacidad ya ha sido

evaluada^[16, 17] para muchos sistemas electrodo-electrólito (incluyendo soluciones acuosas y sales fundidas), teniendo resultados para C_s entre 10 y 100 μF por cm^2 de superficie de electrodos. Este dato permite estimar la reactancia capacitiva involucrada ($1/[2\pi f C_s]$), que a la frecuencia $f = 1 \text{ kHz}$ resulta entre 1.6 y 16 Ω por cm^2 de superficie de electrodos, valor que afecta significativamente la determinación de la resistencia R_s del electrólito, sobre todo en soluciones concentradas. Por consiguiente, la capacidad de la doble capa C_s no puede ser despreciada en el modelo eléctrico de la celda de conductividad.

La impedancia de Faraday -incluida en cada extremo de la resistencia del electrólito en los modelos de las figuras 2.3 y 2.5- se ha mencionado sólo por razones históricas, ya que ésta sólo se presenta cuando en la celda de conductividad se utilizan voltajes de c.a. con amplitud (de varios volts) mayor al potencial de descomposición de la interfase electrodo-solución; es decir, cuando se produce electrólisis. En las mediciones de conductancia de antaño, esto fue inevitable por la falta de detectores e instrumentos de medición sensibles, lo cual era compensado con el uso de electrodos muy bien “platinizados” para reducir la polarización en los mismos. Actualmente, con el desarrollo de la electrónica del estado sólido y la tecnología digital, se cuenta con dispositivos y equipos que cubren sobradamente la instrumentación clásica, por lo que la impedancia de Faraday no representa problema alguno en las evaluaciones de la conductividad de soluciones electrolíticas y por consiguiente es omitida. De hecho, como se ve más adelante, en este trabajo se utilizan voltajes con amplitud de 40 mV, valor muy inferior a dicho voltaje de descomposición.

El modelo eléctrico de la celda de conductividad se puede reducir a la resistencia R_s del electrólito en serie con las capacidades de la doble capa debidas a cada interfase electrodo-solución, según se muestra en la figura 2.6a, donde estrictamente se distinguen las capacidades C_{s1} y C_{s2} correspondientes a cada electrodo, ya que éstas no necesariamente tienen igual magnitud, aún en celdas de conductividad simétricas. No obstante, tales capacidades por separado por lo general no son de interés y pueden reducirse a la equivalente $C_s = (C_{s1} C_{s2}) / (C_{s1} + C_{s2})$, con lo que finalmente el modelo eléctrico de la celda de conductividad tiene como mínima expresión a la impedancia formada por la resistencia del electrólito R_s , en serie con dicha capacidad equivalente C_s , como se puede ver en la figura 2.6b.

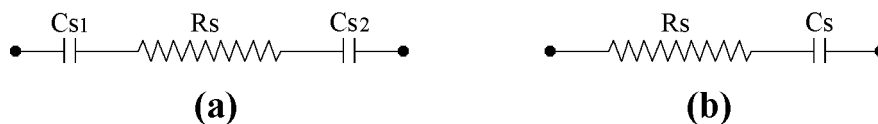


Figura 2.6 Modelo eléctrico simplificado de la celda de conductividad. (a) Con capacidad de la doble capa correspondiente a cada electrodo. (b) Con capacidad de la doble capa equivalente a ambos electrodos.

El modelo de celda de conductividad simplificado, mostrado en la figura 2.6b, es de los más usados en la actualidad para la determinación precisa de conductividades de

soluciones electrolíticas. Para ello, todavía se utiliza el principio de funcionamiento del puente de Wheatstone (sección 1.5, figura 1.4), en lo que se conoce como puente de corriente alterna (c.a.) o puente de impedancias, para la medición de la resistencia R_s del electrólito en serie con la capacidad de la doble capa C_s (figura 2.7).

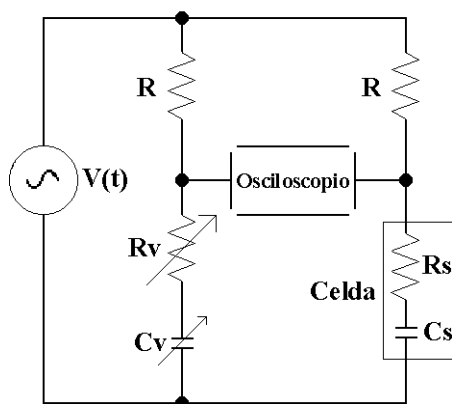


Figura 2.7 Puente de corriente alterna (c.a.) para la medición de impedancias.

Con respecto al puente de Wheatstone, el puente de impedancias mostrado presenta por una parte las diferencias de utilizar un voltaje de c.a. en lugar de uno de c.d., un osciloscopio como detector de nullos en lugar de un amperímetro y elementos reactivos adicionales; pero también mantiene su condición de equilibrio o balance para las impedancias en cada brazo del puente; es decir, *prevalece la equivalencia entre los productos cruzados de impedancias*. En los brazos superiores del puente mostrado en la figura 2.7, las impedancias son puramente resistivas y por simplicidad se les asignó el mismo valor R . Los brazos inferiores están formados por la celda de conductividad con impedancia: $Z_s = R_s - j/(\omega C_s)$ y la impedancia variable de comparación: $Z_v = R_v - j/(\omega C_v)$.

La condición de equilibrio –observable mediante el osciloscopio– garantiza la igualdad: $RZ_s = RZ_v$, o sea $Z_s = Z_v$; lo que a su vez ocurre sólo si $R_s = R_v$ y $C_s = C_v$. En otras palabras, R_v y C_v se ajustan manualmente hasta observar señal nula en el osciloscopio (condición de balance); logrado eso, los valores de R_v y C_v corresponden a los de R_s y C_s , respectivamente. Más detalles sobre las técnicas de evaluación de impedancias y el uso del puente de c.a., se pueden consultar en la bibliografía citada ^[1, 3, 13].

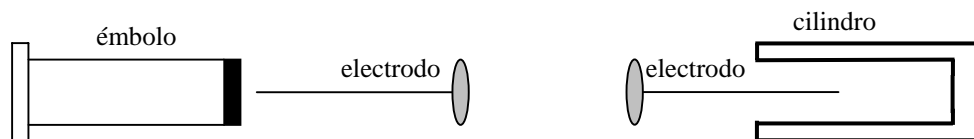
Al recopilar los antecedentes hasta ahora mencionados de las técnicas clásicas y contemporáneas de medición de resistencias de soluciones electrolíticas, surgieron inquietudes sobre las celdas de conductividad -como contenedor y medio de contacto con la solución electrolítica a medir-; y sobre el uso del puente de impedancias como el medio más usado (si no es que el único) para la medición de la resistencia de la solución electrolítica. De aquí, surgen los dos objetivos primordiales de este trabajo, que consistieron en diseñar y desarrollar nuevas técnicas de medición de resistencias de soluciones electrolíticas, particularmente en lo referente a un nuevo tipo de celda de

conductividad de geometría variable y a un nuevo circuito electrónico para la evaluación de dicha R_s . Estas técnicas y métodos originales se describen en las secciones siguientes.

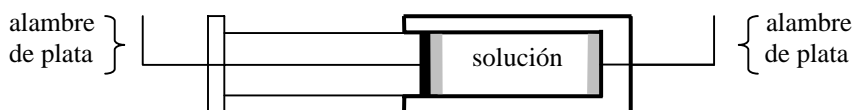
2.3) Una celda de conductividad con longitud variable

Al observar las diversas formas de celdas de conductividad tradicionales (figura 2.2), no sorprende que la calibración de la constante de cada celda (l/A), se hiciera y se siga haciendo mediante el uso de patrones químicos, que usualmente son diluciones de KCl en agua a concentraciones de 0.1 y 0.01 M. No hay duda que el uso de soluciones patrón es la manera más global, precisa y repetible de calibrar dicha constante en las celdas de conductividad, independientemente de su tipo y forma; pero para quien conoce poco de química y es inexperto en la preparación de soluciones de calibración, una alternativa para la determinación de dicha constante -quizás no tan precisa pero mucho más accesible- sería muy valiosa.

Lo anterior condujo a un diseño de celda de conductividad simple, como el ilustrado en la figura 2.1, en el que por mediciones geométricas directas se pudiese determinar la constante de la celda l/A , a la muy aceptable precisión que permiten las herramientas e instrumentos actuales (vernier, por ejemplo). Más aún, en una celda de conductividad de forma cilíndrica recta se tiene la posibilidad de contar con la separación entre electrodos l variable y el área A fija, en la que -a la precisión que permite la geometría variable-, se gana versatilidad en cuanto a cubrir una gama más amplia de soluciones electrolíticas (conductividades más extremas); y sobre todo una mayor exploración de varios fenómenos involucrados en la medida. En la figura 2.8 se ilustra la configuración de una celda de conductividad fabricada en lucita (contenedor), con electrodos y alambres de plata (ley 0.925).



(a) Ensamblado de electrodos en émbolo y cilindro.



(b) Celda de conductividad terminada.

Figura 2.8 Construcción de una celda de conductividad de longitud variable.

Obviamente, para el uso de la celda de conductividad mostrada, además de medir la resistencia de la solución involucrada, se requiere del valor de la constante de la celda (particularmente de l), para cada posición del émbolo que se utilice; esto último puede hacerse con la solución patrón mencionada, siempre y cuando en la evaluación posterior de la solución deseada, la posición del émbolo se repita lo mejor posible, con ayuda de una escala graduada sobre el cilindro. Como alternativa se tiene que, dada la geometría cilíndrica recta, se puede medir inicialmente su diámetro fijo (D), calcular su área seccional (A); y para cada medida posterior de interés, medir externamente la longitud empleada (l) en la solución confinada según la posición del émbolo.

Ambos procedimientos involucran incertidumbres geométricas; en el primer caso, sólo para l , pero además, la calibración de la constante paramétrica de la celda requiere de una solución patrón cuya preparación involucra incertidumbres adicionales y por consiguiente el valor de la conductividad finalmente obtenida también dependerá del patrón usado. En el segundo caso, existen las incertidumbres tanto para el diámetro (dD) como para la longitud (dl), que deben propagarse a la constante de la celda $d(l/A)$; para esta última, la incertidumbre relativa (Y) está dada por la expresión 2.4

$$Y = \frac{d(l/A)}{(l/A)} = \frac{dl}{l} + 2 \frac{dD}{D} \quad (2.4)$$

Antes de fabricar los modelos experimentales definitivos del tipo de celda de conductividad descrita (figura 2.8), se hicieron varias pruebas de perforación de la lucita (manufactura de cilindros), para obtener capacidades máximas a valores aproximados de 1, 3, 5, 10 y 60 cm³. En cada caso, los datos geométricos -medidos directamente con un vernier- permitieron calcular la constante de la celda (l/A) y propagar las incertidumbres involucradas mediante la ecuación (2.4), según se muestra en la tabla 2.1; donde además se incluyó el cociente $X = l/D$ como indicador relativo tanto de las dimensiones de la celda, como de la uniformidad del campo eléctrico^[18] a producir entre los electrodos durante la medición. Por esto último, a tal cociente se le ha llamado *factor de uniformidad de campo*.

Tabla 2.1 Datos geométricos de celdas planeadas.

~Vol (cm ³)	D (cm)	l (cm)	A (cm ²)	l/A (cm ⁻¹)	$X = l/D$
1	0.460±0.0025	5.785±0.0025	0.166±1.08%	34.809±1.13%	12.58
3	0.840±0.0025	5.190±0.0025	0.554±0.59%	9.365±0.64%	6.18
5	1.170±0.0025	4.535±0.0025	1.075±0.42%	4.218±0.48%	3.88
10	1.440±0.0025	6.000±0.0025	1.628±0.34%	3.684±0.39%	4.17
60	2.925±0.0025	8.900±0.0025	1.075±0.17%	1.324±0.20%	3.04

De analizar la tabla anterior, aún cuando la propagación de incertidumbres en cada constante de la celda disminuye al aumentar el volumen, se eligieron como modelos experimentales a las de 1 y 3 cm³; ya que si se trata de un dispositivo de medida, éste debe afectar lo menos posible la solución a medir; i.e., en este caso, que requiera de poca

cantidad de muestra a evaluar. También es notable que los errores propagados para el área (A) y la constante de la celda (l/A) son muy similares; lo que de acuerdo a la ecuación (2.4), significa que la contribución del área ocupa la mayor parte de la incertidumbre con respecto a la longitud. Esto permite asegurar que para una celda dada, por construcción se tendrá como máximo el error estimado; y los errores por uso (variaciones de longitud) con diversas soluciones, serán mucho menores a los de construcción por mantenerse el área constante.

El factor $X = l/D$ mereció atención especial, ya que su magnitud refleja los efectos de borde en el campo eléctrico cercano a los electrodos. Mientras se tengan valores altos en X (celda con mayor longitud, para medición de soluciones concentradas) se disminuyen dichos efectos teniendo mayor uniformidad en el campo eléctrico necesario a la medición, -condición implícita en la teoría descrita. Para el caso de soluciones diluidas, la celda deberá usarse con longitudes pequeñas que empeoran la uniformidad de campo. Además, el factor X -por su naturaleza geométrica- también afecta la propagación de incertidumbres en la constante de la celda (l/A). Para cuantificar esto último y tener criterios para establecer la longitud mínima confiable de la celda, fue necesario el análisis siguiente.

Para cualquier posición del émbolo que establezca una longitud l en la celda, el volumen V correspondiente está dado por:

$$V = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 l = \pi \frac{D^3}{4} \left(\frac{l}{D} \right) = \pi \frac{D^3}{4} X \quad (2.5)$$

de donde el diámetro D puede expresarse en términos del volumen y el factor de uniformidad de campo; i.e.

$$D = \left(\frac{4V}{\pi X} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{4V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} X^{-\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (2.6)$$

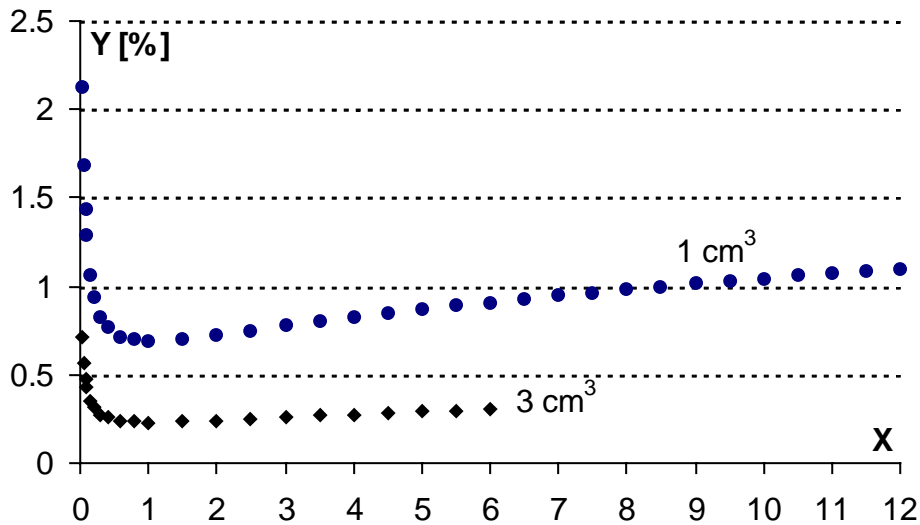
de donde la longitud de la celda en términos del factor de uniformidad de campo queda expresada por:

$$l = X \cdot D = \left(\frac{4V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} X^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.6 y 2.7 en la expresión 2.4 y considerando que las incertidumbres dl y dD ocurren en mediciones de longitud y es válido hacer $dl = dD = \Delta l$; se llega finalmente a la expresión para la incertidumbre de la celda (Y) en términos del factor de uniformidad de campo (X), el volumen (V) y la incertidumbre Δl :

$$Y = 2(\Delta l) \left(\frac{\pi}{4V} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[X^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2} X^{-\left(\frac{2}{3}\right)} \right] \quad (2.8)$$

En la ecuación anterior es fácil demostrar que para Δl y V constantes, se tiene un mínimo en $X = 1$. Por otra parte, durante los ensayos de fabricación de las celdas se utilizó un vernier con incertidumbre $\Delta l = 0.0025$ cm; con este dato, el comportamiento de la propagación de incertidumbres para las celdas con volúmenes de 1 y 3 cm³, se muestra en las gráficas 2.1.



Gráficas 2.1 Propagación de la incertidumbres relativas (Y), en las constantes de las celdas de 1 y 3 cm³.

En las gráficas anteriores, son notables los aspectos siguientes:

Para valores del factor de uniformidad de campo en el intervalo (0, 1) –donde se esperan efectos de borde considerables en los electrodos de la celda–, la incertidumbre (Y) presenta valores cada vez más altos según se aproxime a cero el factor X ; mientras que cuando este tiende a la unidad, la incertidumbre decrece, tomando su valor mínimo en $X=1$. En tal región –de acuerdo a la ecuación 2.8– la incertidumbre depende prácticamente del término $\alpha X^{-2/3}$, donde α es la constante $2 \Delta l [\pi/(4V)]^{1/3}$.

Para valores de $X \geq 1$, el término predominante en la ecuación 2.8 es $\alpha X^{1/3}$; y particularmente para $X \in [1, 12]$ el comportamiento de Y puede considerarse lineal bajo un coeficiente de correlación superior a 0.995; valor obtenido para la celda de 1 cm³, en la cual $X = 12.58$ a volumen máximo (ver tabla 2.1). Para la celda de 3 cm³, $X_{\text{máx.}} = 6.18$ y el coeficiente de correlación calculado en el intervalo [1, 6] resultó superior a 0.999.

Al comparar las gráficas en la región lineal común ($1 \leq X \leq 6$), se observa menor pendiente en la de la celda de 3 cm^3 de volumen máximo; lo que significa que ésta tendrá menor variación de incertidumbre ante cambios del factor X (variaciones de longitud), que la de 1 cm^3 . Esto era de esperarse por la proporcionalidad que guarda el volumen con la propagación de incertidumbres (ecuación 2.8). Obviamente para celdas de mayor capacidad (especificadas en la tabla 2.1), se tendría un mejor comportamiento en cuanto a la propagación de incertidumbres, pero se sacrificaría el factor de uniformidad de campo.

Con base en los análisis y resultados anteriores, se confirmó la selección de la celda de 3 cm^3 de volumen máximo (entre los casos propuestos), como el modelo experimental mas adecuado a los propósitos de este trabajo. Se fabricaron tanto la celda de 3 cm^3 como la de 1 cm^3 ; esta última para fines de comparación. En lo referente a la longitud mínima confiable a usar en dichas celdas, se escogió $l_{\text{mín}} = D$, que obviamente surge de la desigualdad $X \geq 1$ antes mencionada.

2.4) Medición de la resistencia de una solución electrolítica

Para la medición de la resistencia de la solución confinada en una de las celdas descritas, el uso directo de un óhmetro de patente no es recomendable, ya que la mayoría de estos equipos involucran fuentes de voltaje de c.d. como medio de perturbación, con la consecuente generación de fenómenos indeseables como la electrólisis, los potenciales electroquímicos, etc. Aún cuando el puente de impedancias alimentado con bajos voltajes de c.a., ha sido el circuito clásicamente usado en estos casos; básicamente la medida de una resistencia desconocida sólo requiere de una fuente de voltaje adecuada, una resistencia contra la cual comparar (de valor conocido o directamente medible con un óhmetro de patente); y un medidor relativo de voltajes^[19]. En la figura 2.9 se muestra un divisor de voltaje como circuito elemental de medida.

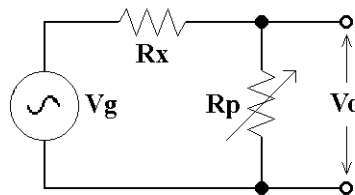


Figura 2.9 Circuito divisor de voltajes.

Si en el circuito de la figura anterior R_x es la resistencia desconocida, R_p es una resistencia variable de comparación como "patrón", ya sea posteriormente medible con un óhmetro de patente o bien dada por una década de resistencias; y V_g es el voltaje de un generador de señales, dado por

$$V_g(\omega \cdot t) = V_i \cdot \text{Sen}(\omega \cdot t) \quad (2.9)$$

entonces el voltaje de salida $V_s(\omega \cdot t)$ tiene la ecuación siguiente:

$$V_s(\omega \cdot t) = \frac{V_i \cdot R_p}{R_x + R_p} \text{Sen}(\omega \cdot t) \quad (2.10)$$

donde la amplitud o voltaje pico de salida tiene la expresión :

$$V_o = \frac{V_i \cdot R_p}{R_x + R_p} \quad (2.11)$$

De acuerdo a lo anterior, si al medir relativamente las amplitudes de los voltajes $V_s(\omega t)$ y $V_g(\omega t)$, se establece una condición conocida entre ellos; tal como

$$V_o = (1/2) V_i \quad (2.12)$$

la cual se puede lograr ajustando R_p ; entonces se cumple que

$$R_x = R_p \quad (2.13)$$

De esta manera, el valor de R_x se determina a través de R_p .

Ya se ha mencionado que la medición de la resistencia de la solución requiere de la celda de conductividad; y el conjunto celda-solución puede considerarse como la impedancia formada por la resistencia de la solución, R_s , en serie con la capacidad de la doble capa, C_s (figura 2.6b). Bajo esta hipótesis, si en la figura 2.9 se reemplaza la resistencia R_x por dicho modelo eléctrico de la celda de conductividad, se obtiene un nuevo circuito conocido como *filtro pasa-altos*, según se muestra en la figura 2.10.

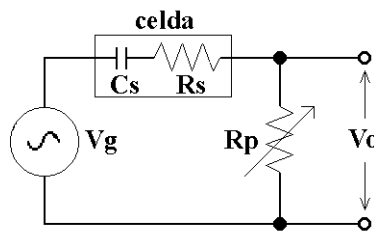


Figura 2.10 Circuito básico para la medición de la resistencia de la solución R_s .

Para el circuito de la figura anterior ya se ha demostrado ^[19] que si se usa el mismo voltaje de estímulo dado por la ecuación 2.9, entonces el voltaje de salida tiene la expresión siguiente:

$$V_s(\omega \cdot t) = \frac{V_i \cdot R_p}{\sqrt{(R_s + R_p)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2}} \text{Sen}\left\{\omega \cdot t + \arctan\left[\frac{1}{(R_s + R_p)\omega C_s}\right]\right\} \quad (2.14)$$

En contraste con la ecuación 2.10, la expresión anterior presenta además la diferencia de fase:

$$\phi = \arctan\left[\frac{1}{(R_s + R_p)\omega C_s}\right] \quad (2.15)$$

que depende de la frecuencia ω de la señal de estímulo, al igual que la amplitud o voltaje pico de salida:

$$V_o = \frac{V_i \cdot R_p}{\sqrt{(R_s + R_p)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2}} \quad (2.16)$$

Tal dependencia de la frecuencia, atribuible a la capacidad de la doble capa C_s , permitió contemplar la posibilidad de detectar experimentalmente la existencia de esta última -usando frecuencias relativamente bajas en la señal de estímulo-, así como disminuir a un mínimo aceptable sus efectos parásitos (mediante frecuencias relativamente altas), para lograr mediciones confiables de R_s bajo los criterios simples del circuito divisor de voltajes mostrado en la figura 2.9. Estas aseveraciones se fundamentaron con el análisis siguiente.

En la ecuación 2.16, para C_s , R_s y R_p dados con valores fijos -no necesariamente conocidos-, existe una frecuencia ω lo suficientemente alta para que el término $(\omega C_s)^{-2}$ sea despreciable con respecto a $(R_s + R_p)^2$; con lo cual dicha expresión se reduce a la forma de la ecuación 2.10, correspondiente al circuito divisor de voltajes. Algebraicamente, tal aproximación puede resumirse mediante la expresión:

$$\left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2 \leq \alpha (R_s + R_p)^2 \quad (2.17)$$

donde el factor $\alpha = 0.1, 0.01, 0.001$, etc., se incluye para reflejar el grado de aproximación extremo en el peor de los casos (igualdad en la expresión 2.17).

Lo anterior, por una parte, permite determinar el límite inferior de las frecuencias a utilizar en dicha aproximación:

$$\omega \geq \frac{1}{\sqrt{\alpha C_s (R_s + R_p)}} \quad (2.18)$$

Por otro lado, al sustituir cualquiera de las dos expresiones anteriores en las ecuaciones 2.15 y 2.16, se obtienen las desigualdades correspondientes a la diferencia de fase ϕ y la amplitud del voltaje de salida V_o del circuito de la figura 2.10:

$$\phi \leq \arctan(\sqrt{\alpha}) \quad (2.19)$$

$$V_o \geq \left(\frac{1}{\sqrt{1+\alpha}} \right) \frac{V_i \cdot R_p}{R_s + R_p} \quad (2.20)$$

En la desigualdad 2.20, se ha hecho explícito el factor de aproximación (cociente entre paréntesis). En la expresión 2.19, la diferencia de fase depende sólo de α . Nótese que cuando α se acerca a cero (mejor aproximación), la diferencia de fase tiende a anularse y la expresión para V_o se aproxima a la ecuación 2.11; lo que permite afirmar que el comportamiento del circuito de la figura 2.10 puede aproximarse al de la figura 2.9 (divisor de voltajes simple) en mayor o menor grado. Esto último se evaluó para algunos valores de α , según se muestra en la tabla 2.2, donde además se incluyen los valores extremos correspondientes a la diferencia de fase.

Tabla 2.2 Estimaciones cuantitativas en la aproximación del circuito real de la celda de conductividad, a un divisor de voltaje simple.

α	$1/\sqrt{1+\alpha}$	error (%)	ϕ (°)
0.1000	0.95346	4.6537	17.55
0.0100	0.99504	0.4963	5.71
0.0010	0.99950	0.0500	1.81
0.0001	0.99995	0.0050	0.57

De la tabla anterior, se consideraron aceptables valores de $\alpha \leq 0.001$, ya que estos involucran errores de aproximación de 0.05 % como máximo. De acuerdo con la ecuación 2.18, al mejorar la aproximación se tiene el compromiso de utilizar frecuencias cada vez más altas. Una estimación del valor mínimo de ésta, para los valores $\alpha = 0.001$, $C_s = 10 \mu\text{F}$ y $R_s = R_p = 1 \text{ k}\Omega$; da como resultado $\omega \cong 1581$ radianes/seg; o sea $f \cong 250 \text{ Hz}$.

En la práctica, para discernir que valores de frecuencia deben emplearse para detectar la capacidad de la doble capa (fuera de la región de aproximación) o despreciar sus efectos (dentro de la región de aproximación), pueden aprovecharse los cambios en la diferencia de fase ϕ , los cuales son detectables y medibles con osciloscopio bajo una incertidumbre típica de $\pm 1.8^\circ$. Las señales $V_g(\omega t)$ y $V_s(\omega t)$ -ecuaciones 2.9 y 2.14-, deben ser continuamente desplegadas en un osciloscopio de doble traza con sensibilidad de voltaje de 2 mV/div o mejor; ya que la amplitud V_i , correspondiente a $V_g(\omega t)$, debe a lo más alcanzar decenas de milivolts para evitar otros efectos indeseables en la solución a evaluar (electrólisis, entre otros). Es un hecho que al manejar voltajes tan pequeños, las señales involucradas en la medición son susceptibles al ruido electrónico; y aún utilizando conductores blindados para llegar al osciloscopio, las trazas de las señales en éste pueden presentar deformaciones. Esto puede disminuirse considerablemente si los voltajes, exclusivamente para su comparación, son amplificados mediante elementos electrónicos que posean una muy alta razón de rechazo al ruido en modo común (c.m.r.r.)^[20], como es el

caso de los amplificadores operacionales. En la figura 2.11 se muestra un diagrama a bloques para efectos de lo anterior.

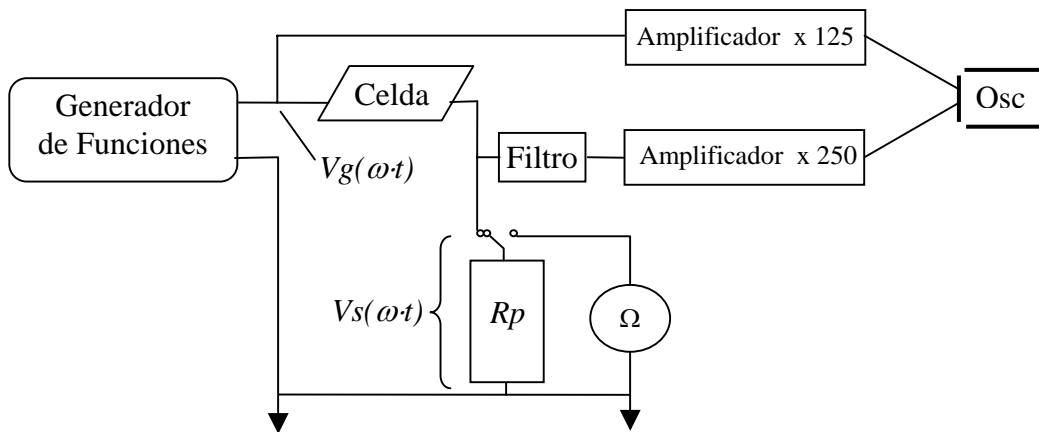


Figura 2.11 Diagrama a bloques para comparar voltajes amplificados.

Nótese que en el diagrama de la figura anterior, el voltaje $V_s(\omega t)$ a través de la resistencia de comparación, se amplifica al doble del factor usado para $V_g(\omega t)$, para que las ecuaciones 2.12 y 2.13 se cumplan cuando en el osciloscopio se tengan ambas señales con la misma amplitud; lo que para la región de frecuencias de operación, permite superponer dichas señales como si fueran una sola. En la figura 2.12 se muestra el diagrama del circuito correspondiente a los amplificadores, donde se usaron circuitos integrados (operacionales) TL081, en varias etapas en cascada para lograr las amplificaciones deseadas con un ancho de banda de hasta 50 kHz.

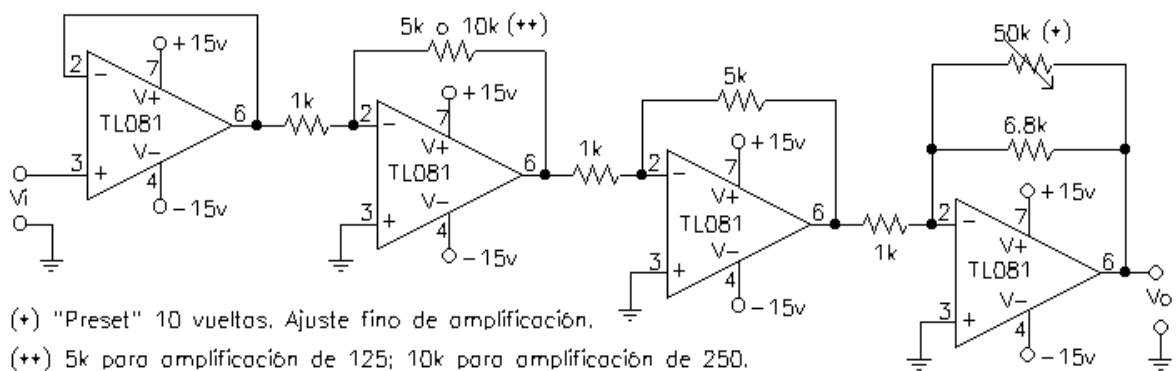


Figura 2.12 Diagrama esquemático de los amplificadores de voltaje.

El generador de funciones debe proporcionar voltajes únicamente de c.a.; es decir, sin componentes de c.d.; además se incluye para $V_s(\omega t)$ un filtro pasa-altos, cuyo circuito

se muestra en la figura 2.13, con frecuencia de corte de 0.234 Hz, que evita la propagación de potenciales de c.d. generados electroquímicamente y permite operar el circuito desde frecuencias de 3 Hz, con un factor de transferencia de voltajes superior al 99.99% ^[19].

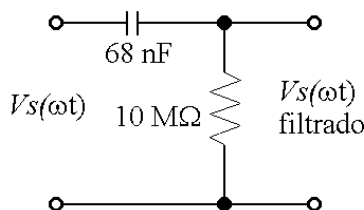


Figura 2.13 Filtro pasa-altos, para desacoplar voltajes de c.d.

2.5) Experimentos iniciales

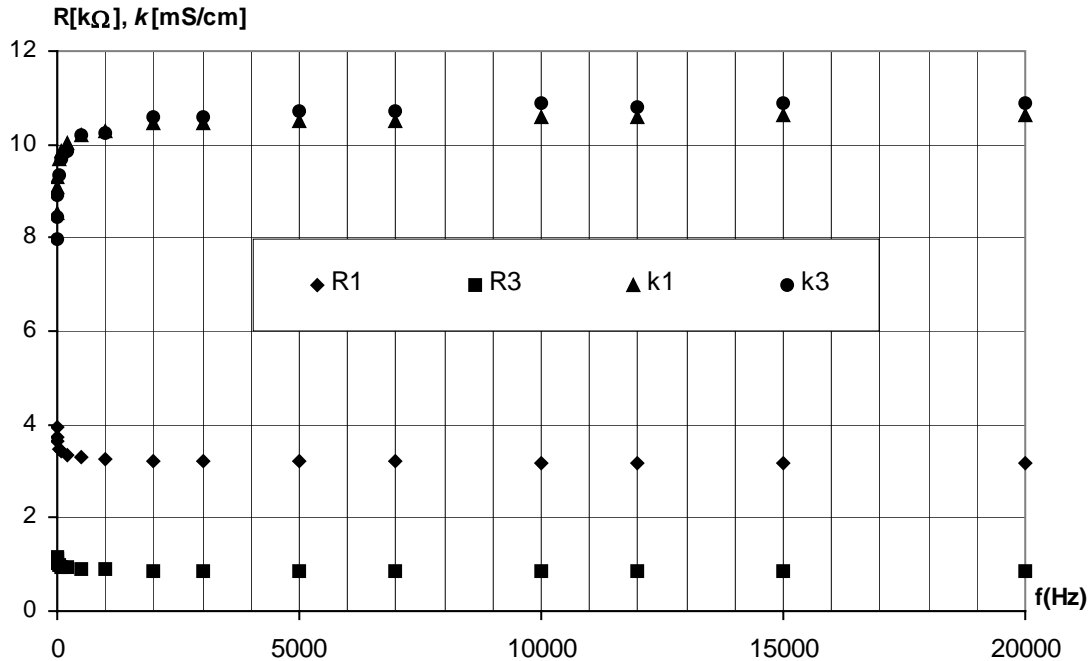
Siguiendo el método descrito en la sección anterior y de acuerdo con el dispositivo mostrado en la figura 2.11, se dispuso de: un osciloscopio Gould (DSO) 475, un frecuencímetro digital Hewlett Packard 5384A, un generador de funciones Hewlett Packard 3312A, un multímetro digital Fluke 87 III y una serie de resistencias variables de precisión (100,1000,10000 y 100000 Ohms) como R_p . El voltaje de estímulo $V_g(\omega t)$, proporcionado por el generador de funciones (ecuación 2.9), tuvo siempre la misma amplitud $V_i = 40$ mV pico, por lo cual las amplitudes proporcionadas por los amplificadores y comparadas en el osciloscopio, de acuerdo con la ecuación (2.12), fueron siempre de 5 volts.

Como primer experimento se realizaron mediciones a diferentes frecuencias de la resistencia de una solución de cloruro de potasio (KCl), a una concentración 0.1 M y con temperatura media de 18 °C; la cual estuvo contenida en cada una de las dos celdas desarrolladas, en los volúmenes máximos respectivos (1 y 3 cm³, l y A fijas). Los cuatro electrodos no polarizables, de plata clorada, se construyeron a partir de plata laminada (ley 0.925) con un proceso de clorado electroquímico mediante inmersión, durante 45 minutos, en una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) concentrado, bajo un voltaje constante de 1 Volt. Con los valores así obtenidos de las resistencias y los parámetros geométricos de las celdas (tabla 2.1), se calcularon las conductividades de la solución para las frecuencias correspondientes de medición.

Se escogió la solución de KCl, por ser esta la que generalmente se utiliza como patrón de calibración de celdas electroquímicas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.3, donde se resaltan los valores de resistencias y conductividades comprendidos en el intervalo de frecuencias [2000, 50000] Hz, debido a que en esa región no se observaron diferencias de fase entre las señales comparadas, indicio de que lo medido corresponde a impedancias prácticamente resistivas; a diferencia de la región [5, 1000] Hz, donde aparecen componentes espúreos; a saber, combinaciones de resistencias con reactancias capacitivas, dado el defasamiento negativo observado en la señal de salida con respecto a la de estímulo; efecto más notorio a frecuencias bajas, según se muestra en la gráfica 2.2.

Tabla 2.3 Resistencias y conductividades vs frecuencia, para KCl al 0.1M, 18 °C, en celdas de 1 ml ($R1$, $k1$) y 3 ml ($R3$, $k3$). Los valores resaltados corresponden a los casos en los que no se detectaron impedancias espúreas.

f [Hz]	$R1$ [kΩ]	$R3$ [kΩ]	$k1$ [mS/cm]	$k3$ [mS/cm]
5	3.942	1.16	8.548	7.980
10	3.717	1.098	9.065	8.431
20	3.627	1.038	9.290	8.918
50	3.486	0.99	9.666	9.350
100	3.417	0.954	9.861	9.703
200	3.362	0.939	10.023	9.858
500	3.302	0.909	10.205	10.184
1000	3.277	0.903	10.283	10.251
2000	3.217	0.876	10.474	10.567
3000	3.226	0.875	10.445	10.579
5000	3.215	0.865	10.481	10.702
7000	3.203	0.864	10.520	10.714
10000	3.183	0.851	10.586	10.878
12000	3.182	0.857	10.590	10.802
15000	3.175	0.852	10.613	10.865
20000	3.164	0.851	10.650	10.878
50000	3.164	0.851	10.650	10.878



Gráfica 2.2 Resistencia y conductividad vs frecuencia. Solución: KCl al 0.1 M, en celdas de 1 ($R1$, $k1$) y 3 ($R3$, $k3$) cm^3 .

Al analizar los resultados anteriores, se confirmó buena parte de la hipótesis de poder detectar la capacidad de la doble capa (C_s), así como disminuir a un mínimo aceptable sus efectos parásitos, para lograr mediciones confiables de la resistencia de la solución (R_s) y por consiguiente de la conductividad (k) de la misma. Tal confirmación se consideró parcial, porque aún cuando los datos de la tabla y gráfica anteriores demuestran tanto la existencia de C_s como la disminución de sus efectos parásitos, los valores numéricos obtenidos sobrepasan los márgenes de error esperados, tanto en forma relativa como absoluta.

En el aspecto relativo, los resultados tanto de $R1$ como de $R3$ presentaron la misma región de fase nula Δf_0 : [2, 50] kHz –y por consiguiente la misma frecuencia mínima de credibilidad (ecuación 2.18)-, cuando se esperaba un intervalo más corto para $R1$ dado que la celda correspondiente tiene electrodos con menor área que la de $R3$ (tabla 2.1). Por otra parte, si bien es congruente que tanto los resultados de $R1$ como de $R3$ son estables en el intervalo [20, 50] kHz, las diferencias de estos con respecto a los valores de frecuencia mínima (2 KHz) son de 1.65% y 2.86% respectivamente; lo que rebasó las predicciones establecidas, aún habiendo considerado las incertidumbres involucradas por la instrumentación desarrollada y el óhmetro comercial utilizado para la medición de R_p .

Sobre los valores absolutos obtenidos para la conductividad de la solución; habiendo considerado más aceptables los del intervalo de 20 a 50 kHz: $k1 = 10.650$ y $k3 = 10.878$ mS/cm; al compararlos con el valor estándar a 18 °C: 11.167 mS/cm ^[6, 11], se encontraron diferencias porcentuales respectivas de 4.63 % y 2.59 %; las cuales también excedieron lo esperado, según las incertidumbres antes mencionadas además de las

involucradas por la geometría de las celdas de conductividad construidas (tabla 2.1). Por esto último, podría justificarse que en esta comparación la celda de 1 cm^3 presentó mayor error que la de 3 cm^3 .

Lo anterior, y el hecho de no haber evaluado todavía la variabilidad de las celdas, condujo a suponer que la mayor parte de las diferencias encontradas eran atribuibles a la instrumentación para la medición de R_s ; particularmente, una posible fuente de error no contemplada era el uso del osciloscopio en la comparación de las señales amplificadas; ya que ello involucró tanto la incertidumbre propia del equipo como los errores debidos al usuario.

Los resultados descritos hasta ahora, aún cuando no fueron satisfactorios, sí merecieron calificarse como alentadores; por lo que se decidió mejorar la instrumentación para cubrir las deficiencias mencionadas, además de evitar el inconveniente de que para la localización de las regiones de frecuencias de fase nula, era necesario tomar varias lecturas, lo cual es tedioso para quien efectúa la medida. Las soluciones encontradas se presentan en el capítulo siguiente, además de otros experimentos hechos para garantizar el buen funcionamiento de la celda de conductividad desarrollada, particularmente en lo referente a la variabilidad de su longitud.

CAPÍTULO 3

Medidor de conductividad de soluciones electrolíticas

Con el método experimental propuesto para la medición de resistencias de soluciones electrolíticas (sección 2.4), se ha confirmado la existencia de la capacidad de la doble capa esperada en las interfaces electrodo-solución de las celdas de conductividad. El hecho de que dicha capacidad se combine con las resistencias de la solución y de comparación (figura 2.10), formando impedancias dependientes de la frecuencia de la señal de estímulo, ha permitido encontrar intervalos de frecuencias –llamados de fase nula (Δf_0) - en los que los efectos indeseables debidos a dicha capacidad pueden ser disminuidos para lograr con buena aproximación la determinación de las conductividades específicas de las soluciones bajo análisis. No obstante, tal método presentó las deficiencias descritas al final del capítulo anterior, además del inconveniente de que la localización de las regiones de frecuencias de fase nula, requiere de tomar varias lecturas. Si se logran cancelar totalmente los efectos indeseables ocasionados por la capacidad de la doble capa, en lugar de reducirlos a valores despreciables, se podría evitar lo tedioso de múltiples mediciones, así como mejorar la precisión del método.

Por otra parte, en el tipo de celda de conductividad desarrollada (con geometría variable), todavía no se puede garantizar la versatilidad de poder cubrir una gama más amplia de soluciones electrolíticas, con valores de resistencia y conductividad más extremos. Para ello es indispensable la exploración de otros volúmenes de soluciones que permitan evaluar su confiabilidad en cuanto a repetibilidad de lecturas y grado de linealidad ante los cambios de longitud (posición del émbolo).

En este capítulo se tratan las mejoras de la instrumentación para la medición de resistencias de soluciones electrolíticas y la evaluación de la celda de conductividad de longitud variable. Para lo primero, se utiliza el fenómeno de resonancia eléctrica para cancelar los efectos de la capacidad de la doble capa. Posteriormente se presentan las evaluaciones pertinentes.

3.1) La celda de conductividad como parte de un circuito resonante

Ya se demostró (sección 2.2) que el modelo eléctrico más simple de una celda de conductividad –para la mayoría de soluciones electrolíticas- es la impedancia formada por la resistencia del electrolito R_s en serie con la capacidad de la doble capa C_s , correspondiente a las interfaces electrodo-solución (figura 2.6b). En la sección 2.4, se usa dicho modelo como parte de un circuito de filtrado pasa-altos (figura 2.10), que permitió verificar experimentalmente la existencia de C_s y obtener el valor de R_s con buena aproximación. Ahora, si a tal circuito se le agrega una inductancia variable L_B (con resistencia interna R_B) –según se ilustra en la figura 3.1a- se forma el circuito RLC serie (con $R=R_s+R_B+R_p$, $L=L_B$ y $C=C_s$) capaz de resonar a una frecuencia f_0 , bajo la cual las reactancias inductiva y capacitiva (debidas a L_B y C_s , respectivamente) se cancelan mutuamente, reduciéndose el circuito al divisor de voltajes puramente resistivo mostrado en

la figura 3.1b. Nótese que para este circuito simplificado, todo lo descrito en torno a la figura 2.9 y las expresiones 2.9 a 2.13 del capítulo anterior, es totalmente válido sin aproximación alguna.

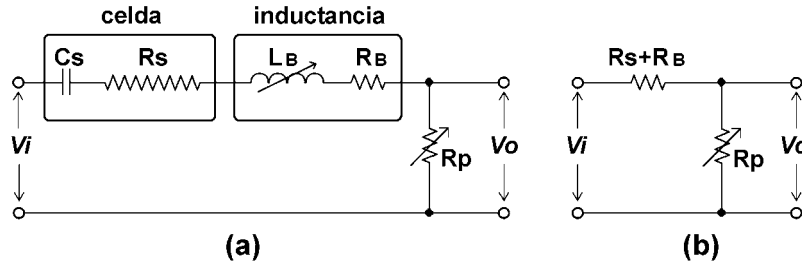


Figura 3.1. (a) Celda de conductividad como parte de un circuito resonante RLC serie.
 (b) Circuito simplificado, cuando las reactancias inductiva y capacitiva se cancelan mutuamente en la frecuencia de resonancia f_0 .

En general, para el circuito de la figura 3.1a, es fácil demostrar que para una señal dada de estímulo: $v_i(\omega t) = V_i \text{ Seno}(\omega t)$, la corriente y el voltaje de salida a través de R_p , presentan cambios en amplitud y fase de acuerdo a las expresiones siguientes:

$$i(\omega \cdot t + \phi) = I \cdot \text{Seno}(\omega \cdot t + \phi) \quad (3.1)$$

$$v_o(\omega \cdot t + \phi) = V_o \cdot \text{Seno}(\omega \cdot t + \phi) \quad (3.2)$$

con:

$$I = \frac{V_i}{\sqrt{(R_s + R_B + R_p)^2 + \left(\omega \cdot L_B - \frac{1}{\omega \cdot C_s}\right)^2}} \quad (3.3)$$

$$\phi = \arctan\left[\frac{1/(\omega \cdot C_s) - \omega \cdot L_B}{R_s + R_B + R_p}\right] \quad (3.4)$$

$$V_o = \frac{V_i \cdot R_p}{\sqrt{(R_s + R_B + R_p)^2 + \left(\omega \cdot L_B - \frac{1}{\omega \cdot C_s}\right)^2}} \quad (3.5)$$

El fenómeno de resonancia ocurre cuando las magnitudes de las reactancias inductiva y capacitiva son iguales; i.e., cuando $\omega L_B = 1/(\omega C_s)$; de donde surge la expresión para la frecuencia de resonancia:

$$\omega_o = \frac{1}{\sqrt{L_B C_S}}, \quad \text{o bién:} \quad f_o = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_B C_S}} \quad (3.6)$$

Nótese que en la frecuencia de resonancia la diferencia de fase ϕ (ec. 3,4) es nula y las expresiones para las magnitudes de la corriente y el voltaje de salida se reducen a las siguientes, las cuales corresponden al circuito simplificado de la figura 3.1b.

$$I = \frac{V_i}{(R_s + R_B + R_p)} \quad (3.7)$$

$$V_o = \frac{V_i \cdot R_p}{(R_s + R_B + R_p)} \quad (3.8)$$

De la ecuación anterior, la resistencia de la solución R_s queda expresada de la forma siguiente:

$$R_s = R_p \left(\frac{V_i}{V_o} - 1 \right) - R_B \quad (3.9)$$

donde –análogamente a lo descrito en la sección 2.4- al establecer la condición para las amplitudes de voltajes: $V_o = \frac{1}{2} V_i$, se tiene finalmente la expresión para la resistencia de la solución en términos de la resistencia de comparación R_p y la resistencia interna de la bobina R_B :

$$R_s = R_p - R_B \quad (3.10)$$

Es importante tener en cuenta que tanto la simplificación del circuito resonante mostrado en la figura 3.1, como la validez de las ecuaciones 3.6 a 3.10, dependen fuertemente de que la medición de R_s se haga precisamente en la frecuencia de resonancia f_o . Esto es identificable cuando la diferencia de fase entre ya sea la corriente $i(\omega t)$, o el voltaje de salida $v_o(\omega t)$, con respecto al voltaje de entrada $v_i(\omega t)$, es exactamente cero; o bien cuando las amplitudes de $i(\omega t)$ y $v_o(\omega t)$ toman su valor máximo.

Lo anterior conduce a tomar en cuenta el grado de selectividad de la frecuencia de resonancia que tiene el circuito de la figura 3.1a; lo cual se puede ver a partir de las ecuaciones 3.4 y 3.5, ahora arregladas en las expresiones respectivas 3.11 y 3.12, donde aparece explícitamente el cociente $Q = \omega L_B / (R_s + R_B + R_p)$, conocido como el factor de calidad (o simplemente factor Q) del circuito resonante:

$$\phi = \arctan \left[\left(\frac{\omega \cdot L_B}{R_s + R_B + R_p} \right) \left(\frac{1}{\omega^2 L_B C_S} - 1 \right) \right] \quad (3.11)$$

$$V_o = \left(\frac{V_i \cdot R_p}{R_s + R_B + R_p} \right) \frac{1}{\sqrt{1 + \left[\left(\frac{\omega \cdot L_B}{R_s + R_B + R_p} \right) \left(1 - \frac{1}{\omega^2 L_B C_s} \right) \right]^2}} \quad (3.12)$$

En ambas expresiones anteriores, el acercamiento a la resonancia ocurre cuando el producto $\omega^2 L_B C_s$ tiende a la unidad (de hecho la igualdad $\omega^2 L_B C_s = 1$ es sólo otra forma de expresar la ecuación 3.6); pero tal acercamiento está modulado –por llamarle de alguna manera- por el factor $Q = \omega L_B / (R_s + R_B + R_p)$; es decir, si al variar ω o L_B de tal forma que el producto $\omega^2 L_B C_s$ tienda a 1 con rapidez uniforme, entonces los paréntesis $[1/(\omega^2 L_B C_s) - 1]$ de la ec. 3.11 y $[1 - 1/(\omega^2 L_B C_s)]$ de la ec. 3.12, tienden a cero también con rapidez uniforme. En ambos casos, dicha rapidez es modificada por el valor del factor de calidad del circuito. Dentro de la experimentación con circuitos eléctricos, se puede afirmar que valores cada vez más altos de Q (mayores a la unidad) implican mejor selectividad de la frecuencia de resonancia; y valores cada vez más bajos de Q (menores a la unidad) hacen más difícil la selección de la misma.

Para estimar la selectividad de la frecuencia de resonancia en el circuito propuesto, ya se ha encontrado^[13] que en la mayoría de los sistemas electrodo-electrolito en celdas de conductividad, el valor de la capacidad de la doble capa C_s es del orden de 10 a 100 μF por cm^2 de superficie de electrodo. Para hacer una medida típica de resistencia de solución R_s a la frecuencia de $f_o = 1$ kHz, L_B debe ser del orden de 0.25 a 2.5 mH; y para un caso extremo de resistencia total $R_s + R_B + R_p = 20$ k Ω , se tiene un factor de calidad Q entre 7.8×10^{-5} y 7.8×10^{-4} por cm^2 de electrodo. En el mejor de los casos, esperando una resistencia total de 20 Ω -que ocurre sólo en soluciones de conductividad elevada- el factor de calidad resulta del orden de 10^{-2} a 10^{-1} .

Desafortunadamente, las estimaciones anteriores predicen muy poca selectividad para la frecuencia de resonancia; lo que dicho de otra forma, sugiere una amplia región de aparente fase nula (Δf_o), comparable a la de los resultados obtenidos en el capítulo anterior con el filtro pasa-altos. Tal inconveniente fue resuelto mejorando la instrumentación electrónica, mediante la adición de otra etapa al dispositivo mostrado en la figura 2.11; a saber, un comparador analógico para los voltajes de salida de los amplificadores; ya que éstos bajo la condición de equilibrio (ecuación 2.12), proporcionan señales con la misma amplitud, las cuales antes sólo eran observadas “prácticamente” superpuestas en el osciloscopio cuando se estaba dentro de la multicitada región de fase nula.

Tal circuito comparador se construyó también con un amplificador operacional TL081 -según se muestra en la figura 3.2- y tiene como función de transferencia^[21]:

$$V_o(\omega \cdot t) = 10(V_2(\omega \cdot t) - V_1(\omega \cdot t)) \quad (3.13)$$

donde si los voltajes de entrada tienen las expresiones $V_1(\omega \cdot t) = V_a \text{Sen}(\omega \cdot t)$ y $V_2(\omega \cdot t) = V_b \text{Sen}(\omega \cdot t + \phi)$, entonces el voltaje de salida del comparador está dado por la expresión siguiente:

$$V_o(\omega \cdot t) = 10[V_2 \text{Sen}(\omega \cdot t) \text{Cos} \phi + V_2 \text{Sen} \phi \text{Cos}(\omega \cdot t) - V_1 \text{Sen}(\omega \cdot t)] \quad (3.14)$$

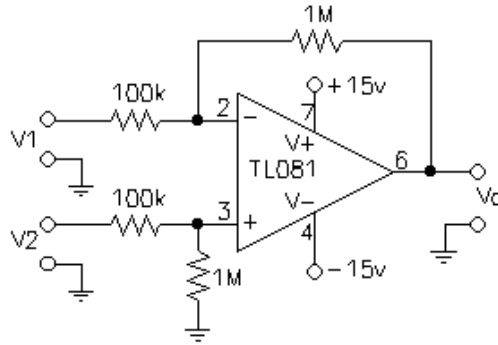


Figura 3.2 Comparador analógico de voltajes.

Recordando que la señal de estímulo para la celda (V_i) se ha establecido de 40 mV pico y es amplificada 125 veces para obtener el voltaje de referencia con amplitud $V_1 = 5$ Volts, entonces cuando con ayuda del osciloscopio se ajusta R_p de tal forma que $V_2 \cong V_1$, en la región de frecuencias en la que $\phi \cong 0$ (ambas señales “prácticamente” superpuestas), se cumple que $\text{Cos} \phi \cong 1$ y $\text{Sen} \phi \cong \phi$, con lo que la ecuación anterior se reduce a

$$V_o(\omega \cdot t) = 10[V \phi \text{Cos}(\omega \cdot t)] = 50 \phi \text{Cos}(\omega \cdot t) \quad (3.15)$$

Así, el comparador entrega una señal de salida con la misma frecuencia que las de entrada, pero cuya amplitud depende de la diferencia de fase entre éstas y el factor 10 de amplificación establecido en el mismo, el cual determina la sensibilidad y resolución en la comparación.

Teóricamente, la salida del comparador es nula sólo en la frecuencia de resonancia; es decir, cuando no existe diferencia de fase alguna ($\phi \cong 0$) entre las señales comparadas; sin embargo, se puede usar el criterio de que para amplitudes de salida del comparador menores a 0.05 Volts los valores de ϕ son inferiores a 0.001 radián y pueden ser considerados como despreciables; i.e., como diferencia de fase nula entre las señales comparadas.

Tanto la incorporación del comparador anterior, como la adición de la inductancia externa a la celda de conductividad (L_B variable de 30 a 330 μH , con $R_B = 2.184 \pm 0.004 \Omega$) para formar el circuito resonante mostrado en la figura 3.1, modificaron la instrumentación descrita en el capítulo anterior (figura 2.11), obteniéndose la versión final que se ilustra en la figura 3.3. Nótese que el selector SW2 permite efectuar las mediciones ya sea en forma análoga a la instrumentación anterior (SW2 en posición Δf_0 , donde el osciloscopio permite “muestrear” frecuencias y aproximarse a la de resonancia), o bien mediante el circuito comparador (SW2 en posición f_0) con el que el osciloscopio se reduce a un detector de nulos.

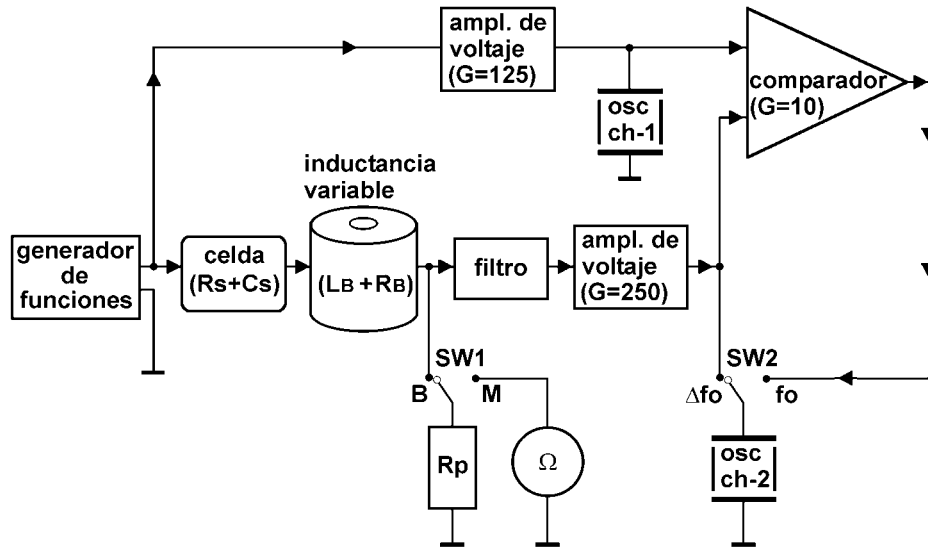


Figura 3.3 Diagrama a bloques del sistema de medición de resistencias de soluciones electrolíticas por resonancia.

3.2) Experimentación final

Habiendo concluido las mejoras a la instrumentación electrónica, se planeó una segunda fase experimental dirigida a:

- 1) Demostrar la utilidad de la resonancia y del circuito comparador agregado al dispositivo experimental para mejorar la precisión de la medición de R_s , mediante una única lectura, en contraste con la localización de la región de aparente fase nula.
- 2) Comprobar la linealidad de las celdas de conductividad (1 y 3 ml), midiendo la resistencia de una misma solución, en cada caso, ante variaciones de la longitud en su contenedor; lo que desde otro punto de vista equivale a verificar la validez de la expresión de Ohm en las mismas.

Para realizar esta segunda fase experimental se preparó una nueva solución de KCl al 0.1 M, con la que se llenaron a su capacidad máxima cada una de las dos celdas (3 ml y 1 ml), registrando la distancia (l) entre electrodos y la temperatura de la solución. Después, se realizaron los procedimientos siguientes para cada una de dichas celdas.

Inicialmente se midió la resistencia de la solución (a través de R_p) de forma similar a los experimentos anteriores; es decir, prescindiendo del comparador, cubriendo la misma gama de frecuencias: [5, 50000] Hz, a fin de localizar la región de aparente fase nula.

Como segundo paso, se encontró por medio del comparador una única frecuencia (f_0) en la que no hubiera diferencia de fase alguna entre las señales procedentes de los

amplificadores (con la condición de equilibrio); midiendo una única resistencia de comparación (R_o) y registrando el valor de la frecuencia a la que ocurría.

Posteriormente, se procedió a vaciar parte de la solución de la celda, desplazando su émbolo a una nueva posición y midiendo la nueva longitud entre electrodos, para después repetir los pasos anteriores y así sucesivamente hasta casi agotar la solución en cada celda. En síntesis, con el proceso descrito, se midieron resistencias por ambos métodos (por muestreo y por comparador) para volúmenes aproximados de 3, 2.5, 2, 1.5, 1.0 y 0.5 ml en la celda de 3 ml; y desde 1 hasta 0.1 ml, a intervalos de 0.1 ml, para la celda de 1 ml. Durante todo el experimento, la temperatura se mantuvo en 18 ± 0.1 ° C.

Los valores de R_p obtenidos para cada celda se presentan en las tablas 3.1 y 3.2. Cada una de estas contiene dos arreglos de resultados. La tabulación superior muestra columnas (una para cada longitud de la celda) con valores de resistencia medidos sin el uso del comparador, estando resaltados los del intervalo de aparente fase nula (Δf_o), según la columna de frecuencias. Se incluyen los promedios de la resistencia (R_{prom}) y los errores relativos en el mismo intervalo. La tabulación inferior -de dos filas- contiene los valores de R_o y f_o para cada longitud de la celda, en correspondencia con la tabulación superior.

Tabla 3.1 Datos obtenidos para la celda de 3 cm³, con solución de cloruro de potasio (KCl) al 0.1 M, a temperatura $T = 18 \pm 0.1$ ° C. Los valores resaltados corresponden al intervalo de aparente fase nula (Δf_o) en cada caso.

	$R_{3 \text{ ml}} [\Omega]$	$R_{2.5 \text{ ml}} [\Omega]$	$R_{2 \text{ ml}} [\Omega]$	$R_{1.5 \text{ ml}} [\Omega]$	$R_{1 \text{ ml}} [\Omega]$	$R_{0.5 \text{ ml}} [\Omega]$
f [Hz]	$l = 5.165 \text{ cm}$	$l = 4.300 \text{ cm}$	$l = 3.410 \text{ cm}$	$l = 2.620 \text{ cm}$	$l = 1.745 \text{ cm}$	$l = 0.835 \text{ cm}$
5	942	806	669	546	410	279
10	925	788	653	527	395	265
20	908	771	645	508	381	248
50	907	757	620	491	361	228
100	894	749	614	477	348	217
200	884	728	596	464	334	203
500	861	721	577	450	318	186
1000	855	711	567	436	310	178
2000	841	695	563	428	303	172
3000	839	691	559	429	298	169
5000	821	690	553	423	295	163
7000	824	685	551	420	291	161
10000	821	676	547	420	288	161
12000	817	676	546	417	288	161
15000	823	675	546	420	287	160
20000	817	674	541	418	285	159
50000	824	686	550	421	288	156
$R_{prom} [\Omega]$:	833.6	687.4	550.3	419.7	287.8	158.3
Error relativo:	3.29 %	3.44 %	1.57 %	0.79 %	1.11 %	1.47 %

$R_o [\Omega]$:	836.6	690.9	554.1	422.5	286.0	156.2
f_o [Hz]:	4000	6000	7400	8000	11000	18000

Tabla 3.2 Datos obtenidos para la celda de 1 cm³, con solución de cloruro de potasio (KCl) al 0.1 M, a temperatura T = 18 ± 0.1 ° C. Los valores resaltados corresponden al intervalo de aparente fase nula (Δf_o) en cada caso.

	R _{1 ml} [Ω]	R _{0.9 ml} [Ω]	R _{0.8 ml} [Ω]	R _{0.7ml} [Ω]	R _{0.6 ml} [Ω]	R _{0.5 ml} [Ω]	R _{0.4 ml} [Ω]	R _{0.3 ml} [Ω]	R _{0.2 ml} [Ω]	R _{0.1 ml} [Ω]
f [Hz]	<i>l</i> = 5.760 cm	<i>l</i> = 5.130 cm	<i>l</i> = 4.560 cm	<i>l</i> = 3.990 cm	<i>l</i> = 3.335 cm	<i>l</i> = 2.795 cm	<i>l</i> = 2.255 cm	<i>l</i> = 1.695 cm	<i>l</i> = 1.120 cm	<i>l</i> = 0.470 cm
5	4062	3361	2985	2637	2345	2146	1837	1537	1210	832
10	3975	3321	2928	2591	2280	2072	1747	1431	1124	753
20	3852	3219	2858	2524	2219	1983	1655	1356	1022	671
50	3728	3153	2802	2460	2129	1880	1579	1251	949	589
100	3679	3073	2751	2408	2096	1840	1531	1220	907	544
200	3576	3020	2689	2363	2029	1762	1465	1182	866	503
500	3474	2985	2621	2298	1985	1721	1431	1137	829	469
1000	3411	2932	2622	2286	1981	1702	1418	1111	808	446
2000	3348	2899	2595	2273	1949	1677	1400	1108	794	426
3000	3338	2906	2534	2252	1936	1677	1388	1099	780	414
5000	3304	2881	2527	2234	1911	1663	1373	1073	768	404
7000	3277	2841	2526	2208	1912	1655	1374	1065	763	403
10000	3227	2832	2541	2201	1898	1641	1362	1073	756	390
12000	3226	2821	2554	2201	1891	1637	1355	1066	746	385
15000	3188	2823	2534	2199	1899	1626	1349	1062	738	377
20000	3196	2828	2535	2206	1890	1617	1344	1051	738	370
50000	3294	2929	2594	2266	1935	1648	1368	1055	732	362
<i>R prom</i> [Ω]:	3335.6	2891.8	2560.8	2250.6	1921.2	1654.6	1370.4	1067.8	748.2	373.5
Error rel.:	2.26	1.76	2.40	1.90	1.46	1.36	1.29	0.55	2.00	0.97

<i>Ro</i> [Ω]:	3271	2891	2580	2279	1936.1	1657.8	1375.3	1072.4	747.9	369.0
<i>f_o</i> [Hz]:	3300	3000	2400	2900	4200	4800	6340	8340	12300	24000

3.3) Análisis de resultados

En las tablas anteriores, los valores obtenidos sin usar el circuito comparador (tabulaciones superiores, por muestreo de frecuencias), confirmaron las predicciones sobre el bajo factor de calidad (Q) de la resonancia, así como la incertidumbre adicional que involucra el uso del osciloscopio como comparador de señales. Lo primero se justifica por la existencia de intervalos de aparente fase nula ahora acotados por ambos lados (frecuencia mínima y máxima), además de que la extensión de los mismos depende del valor de la resistencia medida; es decir, hay mejor selectividad en la frecuencia a menor valor de resistencia. La incertidumbre del osciloscopio es notable porque en ambas celdas y en cada intervalo de aparente fase nula, la magnitud de cada error relativo al valor promedio es comparable (y en varios casos mayor) a los obtenidos en los experimentos iniciales descritos en la sección 2.5.

Los resultados obtenidos mediante el circuito comparador (tabulaciones inferiores, por única lectura (R_o) de la resistencia de comparación R_p), merecieron atención especial ya que de la precisión de estos, depende la certeza con que se determine la conductividad k de la solución. Al respecto, cabe tener presente la propagación de incertidumbres esperada en dicha conductividad.

De la ecuación 2.1 ($k=(l/A)[1/R_s]$), es fácil demostrar que la incertidumbre relativa en k está dada por la suma de las incertidumbres relativas de la constante de la celda (l/A) y de la resistencia de la solución (R_s); i.e.

$$\frac{dk}{k} = \frac{d(l/A)}{(l/A)} + \frac{dR_s}{R_s} \quad (3.16)$$

La incertidumbre de la constante de la celda, ecuación 2.4: $Y = d(l/A)/(l/A)$, fue ya ampliamente discutida en la sección 2.3, con algunos ejemplos numéricos dados en la tabla 2.1. La incertidumbre para la resistencia de la solución ($R_s = R_p - R_B$, ec. 3.10), dependió prácticamente de la precisión del óhmetro comercial utilizado (Fluke, mod. 87 III) para la medición de cada valor de R_p ; ya que la instrumentación finalmente desarrollada, son circuitos de comparación relativa con errores despreciables con respecto a los que involucra dicho óhmetro. En el modelo usado, el error en la medida está dado como el 0.2% de la lectura más 1 Ω , para resistencias mayores o iguales a 400 Ω ; y como el 0.2% de la lectura más 0.2 Ω , para resistencias menores a 400 Ω .

Bajo las consideraciones anteriores, los datos de resistencia ($R_p = R_o$) obtenidos para cada celda en las longitudes establecidas, se transformaron a valores de resistencia de la solución (R_s) y se calcularon las conductividades correspondientes, con la propagación de incertidumbres tanto en forma absoluta ($k \pm dk$), como de manera relativa porcentual (100 dk/k). A esta última se le llamó error esperado (Ee), para su comparación con el error porcentual obtenido (Eo); el cual fue calculado mediante la expresión: 100 $(k - k_o)/k_o$, donde $k_o = 11.167$ mS/cm^[6, 11], es el valor estándar (a 18 °C) de la conductividad de la solución empleada.

Dichos resultados se muestran en las tablas 3.3 y 3.4 (celdas de 3 cm³ y 1 cm³ de volumen máximo, respectivamente), donde se incluyen signos negativos en varios valores Eo, simplemente para indicar que en esos casos el valor obtenido para la conductividad resultó inferior al estándar. A continuación, se discuten los resultados obtenidos con la celda de 3 cm³; posteriormente se analiza la celda de 1 cm³.

Tabla 3.3 Resistencias y conductividades de la solución KCl, 0.1 M, a 18 °C, para varias longitudes (*l*) en la celda de 3 cm³ (diámetro = 0.840 ± 0.0025 cm). Se resaltan los valores de conductividad en los que el error obtenido (Eo) resultó inferior al esperado (Ee).

Vol. aprox [cm ³]	<i>l</i> [cm]	<i>R_s</i> [Ω]	<i>k</i> ± <i>dk</i> [mS/cm]	Ee [%]	Eo [%]
3.0	5.165	834.4	11.170 ± 0.108	0.96	0.02
2.5	4.300	688.7	11.266 ± 0.113	1.00	0.89
2.0	3.410	551.9	11.149 ± 0.117	1.05	-0.16
1.5	2.620	420.3	11.248 ± 0.127	1.13	0.73
1.0	1.745	283.8	11.095 ± 0.112	1.01	-0.65
0.5	0.835	154.0	9.783 ± 0.120	1.22	-12.39

En la tabla anterior, es notable que en la mayoría de las longitudes empleadas, la conductividad e intervalos de incertidumbre obtenidos (valores realzados), cubren el valor estándar de la solución. En otras palabras, para volúmenes aproximados de 1 a 3 cm³, el error obtenido (Eo) resultó inferior al esperado (Ee) y sin tendencia alguna de cambio con respecto a la variación de longitud de la celda. El caso excepcional de incongruencia excesiva -más de 10 veces el error esperado-, ocurrió para el volumen aproximado de 0.5 cm³ donde la longitud empleada (*l* = 0.835 ± 0.0025 cm) prácticamente equivale al diámetro de la celda. Tal comportamiento, confirma lo discutido en la sección 2.3 sobre el factor de uniformidad de campo eléctrico ($X = l/D$) y restringe el uso de la celda de 3 cm³, a las longitudes $l \geq 2D$.

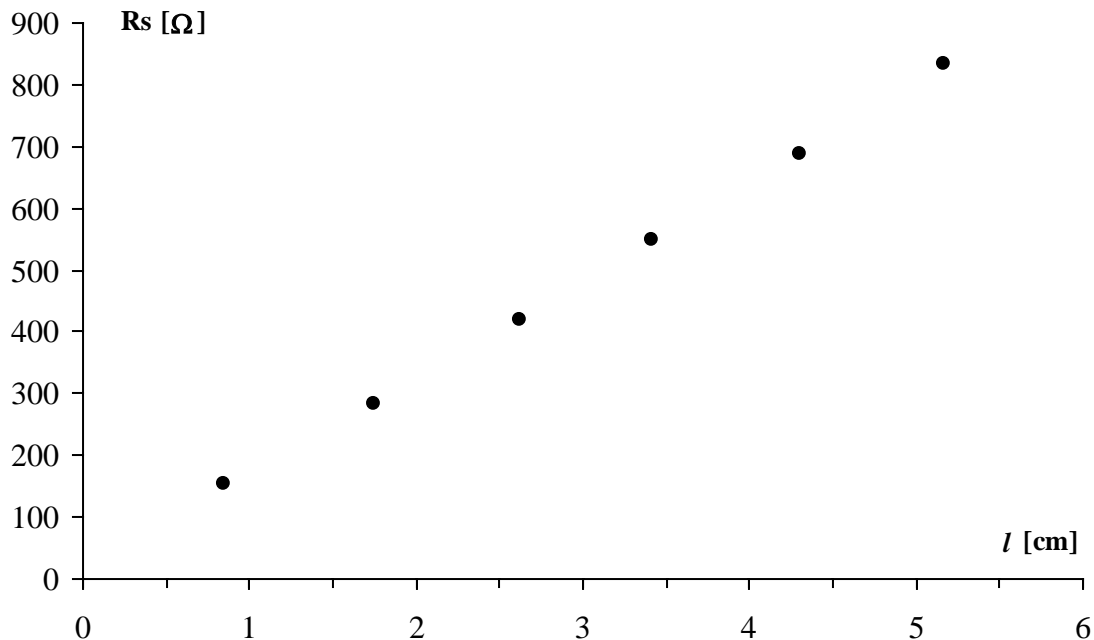
Para analizar la linealidad de la celda, con los datos de resistencia de la solución *R_s* para cada una de las longitudes *l* (tabla 3.3), se elaboró la gráfica 3.1, que muestra una recta de la forma $R_s = m l + R_{so}$, con *m* la pendiente y *R_{so}* la ordenada al origen. Tal expresión puede escribirse de manera que involucre el área seccional (*A*) de la celda; i.e.

$$R_s = (mA) \cdot \left(\frac{l}{A} \right) + R_{so} \quad (3.17)$$

Por otra parte, de la expresión para la conductividad de la solución (ecuación 2.1), la resistencia de la misma tiene la expresión siguiente.

$$R_s = \left(\frac{1}{k} \right) \cdot \left(\frac{l}{A} \right) \quad (3.18)$$

Al comparar las ecuaciones anteriores, se deduce que para el caso ideal, en la gráfica 3.1 se debe tener una ordenada al origen $R_{so} = 0$ y la conductividad de la solución puede calcularse como $k = 1/(mA)$. Nótese que el determinar k de esta forma, involucra varias mediciones de la misma solución a diferentes volúmenes (longitudes) de la celda.



Gráfica 3.1 Resistencia de la solución KCl, 0.1 M, a 18 °C, contra longitud de la celda de 3 cm³ de volumen máximo (área seccional: $A = 0.55417 \pm 0.00327$ cm²).

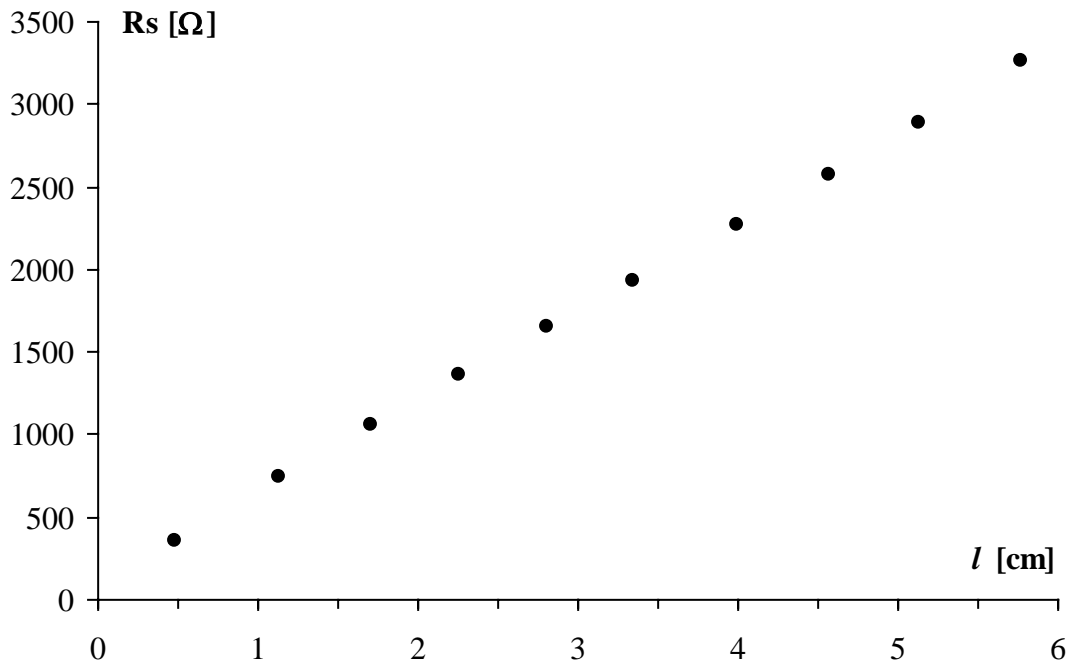
Una regresión lineal con los datos de la gráfica anterior, exceptuando el de menor longitud, dio como resultados: $m = 160.737$ Ω /cm, $R_{so} = 1.616$ Ω y un coeficiente de correlación $r = 0.99990$; de donde la conductividad estadística de la solución resultó ser $k = 1/(mA) = 11.226$ mS/cm.

Los resultados obtenidos para la celda de 1 cm³, se muestran en la tabla 3.4, de forma análoga a los de la celda de 3 cm³ (tabla 3.3). A diferencia de esta última, en este caso todos los valores de conductividad resultaron inferiores con respecto al valor estándar de la solución, con errores (Eo) que sobrepasaron los márgenes esperados (Ee) y con tendencia de aumento (en valor absoluto) conforme se reduce la longitud de la celda.

Tal comportamiento, se atribuyó a la presencia de una resistencia espuria no contemplada, de valor constante, según el análisis de linealidad hecho de manera análoga al de la celda de 3 cm³. La gráfica de resistencia de la solución contra longitud de la celda de 1 cm³ de volumen máximo, se muestra en la gráfica 3.2. La regresión lineal con los datos de esta gráfica, exceptuando el de menor longitud, dio como resultados: $m = 535.958$ Ω /cm, $R_{so} = 152.122$ Ω y un coeficiente de correlación $r = 0.99983$. La conductividad estadística de la solución resultó ser $k = 1/(mA) = 11.227$ mS/cm.

Tabla 3.4 Resistencias y conductividades de la solución KCl, 0.1 M, a 18 ° C, para varias longitudes (l) en la celda de 1 cm³ (diámetro = 0.460 ± 0.0025 cm).

Vol. aprox [cm ³]	l [cm]	R_s [Ω]	$k \pm dk$ [mS/cm]	Ee [%]	Eo [%]
1.0	5.760	3268.8	10.603 ± 0.144	1.36	-5.05
0.9	5.130	2888.8	10.685 ± 0.146	1.37	-4.31
0.8	4.560	2577.8	10.644 ± 0.147	1.38	-4.68
0.7	3.990	2276.8	10.545 ± 0.147	1.39	-5.57
0.6	3.335	1933.9	10.377 ± 0.147	1.41	-7.08
0.5	2.795	1655.6	10.158 ± 0.146	1.44	-9.03
0.4	2.255	1373.1	9.882 ± 0.145	1.47	-11.51
0.3	1.695	1070.2	9.530 ± 0.146	1.53	-14.66
0.2	1.120	745.7	9.037 ± 0.149	1.64	-19.07
0.1	0.470	366.8	7.710 ± 0.144	1.87	-30.96



Gráfica 3.2 Resistencia de la solución KCl, 0.1 M, a 18 ° C, contra longitud de la celda de 1 cm³ de volumen máximo (área seccional: $A = 0.16619 \pm 0.00179$ cm²).

Al comparar los resultados estadísticos de ambas celdas, es notable que mientras en la celda de 3 cm³ se obtuvo una ordenada al origen despreciable o atribuible a la incertidumbre del óhmetro ($R_{so} = 1.616 \Omega$), en la de 1 cm³ la magnitud de R_{so} fue de 152.122 Ω . Tal valor significativo se adjudicó a una resistencia espuria no contemplada,

con base en un simple ejercicio de retroalimentación en los datos de la tabla 3.4. Este consistió en sustraer 152.122Ω a cada valor de R_s y recalcular los valores $k \pm dk$, E_e y E_o para cada longitud de la celda, según se muestra en la tabla 3.5, donde se resaltan los valores corregidos de la conductividad que quedan dentro de los errores mencionados. Con ello, no se pretendió forzar resultados, sino simplemente tener un argumento sobre la naturaleza constante de dicha resistencia espuria en la celda de 1 cm^3 .

Tabla 3.5 Resistencias y conductividades corregidas (solución KCl, 0.1 M, a 18°C), para varias longitudes (l) en la celda de 1 cm^3 (diámetro = $0.460 \pm 0.0025 \text{ cm}$). Se resaltan los valores de conductividad en los que el error obtenido (E_o) resultó inferior al esperado (E_e).

Vol. aprox [cm^3]	l [cm]	R_s [Ω]	$k \pm dk$ [mS/cm]	E_e [%]	E_o [%]
1.0	5.760	3116.7	11.120 \pm 0.152	1.36	-0.42
0.9	5.130	2736.7	11.279 \pm 0.155	1.37	1.01
0.8	4.560	2425.7	11.312 \pm 0.156	1.38	1.29
0.7	3.990	2124.7	11.300 \pm 0.158	1.40	1.19
0.6	3.335	1781.8	11.262 \pm 0.160	1.42	0.85
0.5	2.795	1503.5	11.186 \pm 0.161	1.44	0.17
0.4	2.255	1221.0	11.113 \pm 0.164	1.48	-0.48
0.3	1.695	918.1	11.109 \pm 0.171	1.54	-0.52
0.2	1.120	593.6	11.353 \pm 0.191	1.68	1.67
0.1	0.470	214.7	13.173 \pm 0.252	1.91	17.96

En lo referente a los coeficientes de correlación de ambas celdas (0.99990 y 0.99983), estos son prácticamente los mismos, lo que garantiza la linealidad de las celdas ante variaciones de longitud desde $l \geq 2D$ y hasta la que proporciona volumen máximo.

También es de notarse la similitud de los valores de la conductividad estadística de la solución obtenidos en cada caso: 11.226 y 11.227 mS/cm, los cuales aún cuando presentan diferencias aceptables con respecto al valor estándar (11.167 mS/cm) reportado en manuales del área ^[6, 11], inducen a pensar que la solución analizada tuvo errores tolerables en su preparación y/o el método descrito falla –aceptablemente– en la misma proporción.

CAPÍTULO 4

Aplicaciones y conclusiones

El modelo eléctrico más general de una celda de conductividad (sección 2.2), fue analizado y reducido –con las aproximaciones pertinentes- a la impedancia formada por la resistencia de la solución (R_s) en serie con la capacidad de la doble capa (C_s). Se ha demostrado experimentalmente la existencia de dicha capacidad, habiendo encontrado técnicas originales de instrumentación para ya sea disminuir sus efectos parásitos o bien cancelarlos totalmente, lo que respectivamente ha sido útil en aplicaciones prácticas o básicas del conocimiento de la conductividad de la solución o medio electrolítico bajo análisis, según se describe a continuación.

En la disminución de los efectos indeseables de C_s -lograda mediante el filtro pasa-altos como circuito elemental (secciones 2.4 y 2.5)- aún cuando la conductividad de la solución se evaluó con errores absolutos considerables (casi del 5 %), la metodología desarrollada tuvo varias aplicaciones en el campo de la biofísica vegetal; ya que el conocimiento de la conductividad eléctrica relativa en segmentos de tallos de vegetales *in situ*, fue una fuente de información muy útil para estudios no destructivos en los mismos. Específicamente, con los análisis y principios de funcionamiento del filtro pasa-altos, se construyó un primer conductímetro original -denominado *Phaseolómetro*- diseñado para medir la resistencia eléctrica de medios electrolíticos, no necesariamente en estado líquido. El uso de tal equipo mediante pares de electrodos de plata de 0.2 mm de diámetro, insertados a distancias conocidas en tallos de plantas de frijol (*Phaseolus vulgaris* N-66), permitió formar celdas de conductividad “naturales” y lograr mediciones *in situ* de la conductividad eléctrica en el interior de los vegetales, llegando a demostrar el comportamiento óhmico en los mismos, bajo condiciones ambientales constantes. Más detalles al respecto se pueden consultar en la referencia citada ^[22].

Una aplicación posterior del *Phaseolómetro*, usando una versión mejorada (figura 4.1), fue en estudios sobre el mismo género, variedad y clase de sujetos experimentales, dirigidos a utilizar dichos vegetales –mediante la tecnología desarrollada- como transductores naturales de sus condiciones ambientales de sobrevivencia (humedad y nutrientes en el sustrato de siembra, intensidad luminosa, temperatura, etc.). Además de haber logrado patrones repetibles al respecto –aún en casos de estrés hídrico y térmico-, también se obtuvo información debida a su metabolismo. Los detalles de estos estudios se encuentran en la referencia citada ^[23].

Otra aplicación exitosa del primer conductímetro mencionado fue en estudios realizados sobre cultivos de brócoli y chile real jalapeño, en los que se demostró ^[24] que polímeros químicamente modificados, al ser usados como parte del sustrato de siembra, actuaron como material hidrorregulador capaz de optimizar el suministro de agua en regiones de humedad escasa y/o alto coeficiente de evaporación.

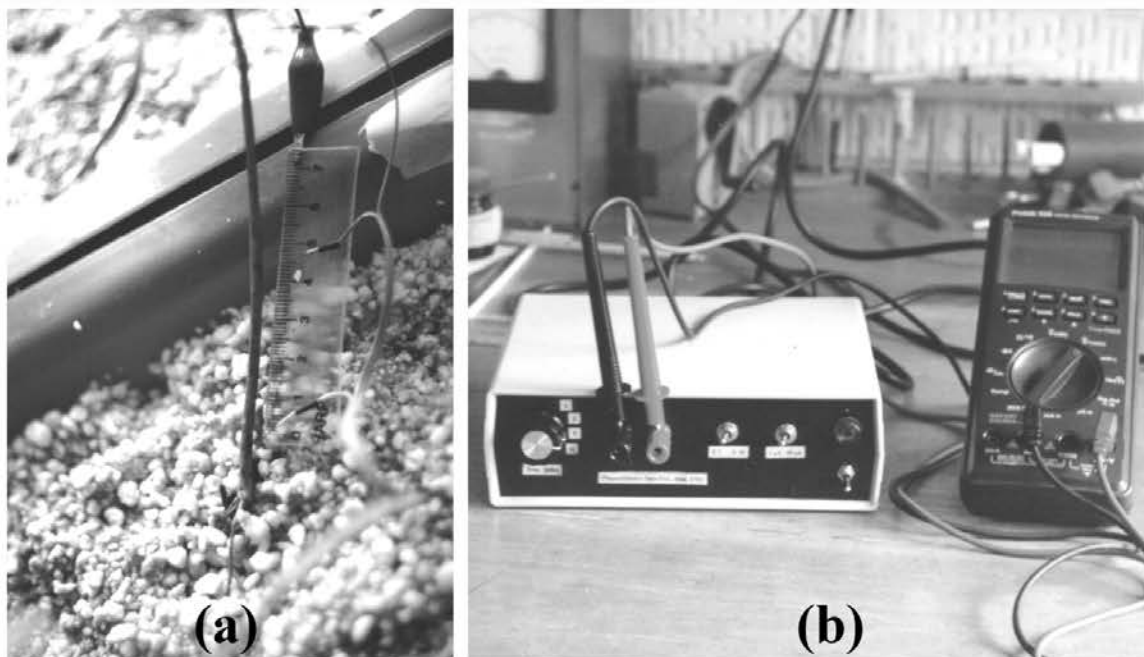


Figura 4.1 Mediciones de conductividad eléctrica en segmentos de tallos de frijol *in situ*.
(a) Punciones en el tallo mediante electrodos de plata de 0.2 mm de diámetro.
(b) *Phaseolómetro* y voltímetro con interfase RS232C, para captura automatizada de datos.

En el aspecto básico; es decir, en la determinación de la conductividad absoluta de soluciones electrolíticas, se han cubierto los dos objetivos planteados: el desarrollo de un nuevo tipo de celda de conductividad de longitud variable; y una nueva instrumentación para la medición de la resistencia de la solución, como alternativa al uso del clásico puente de corriente alterna.

En lo primero, se ha demostrado que la celda de conductividad planeada y construida con geometría cilíndrica recta y electrodos de plata clorurada adaptados; puede ser usada en un buen intervalo de su longitud variable, permitiendo determinar la conductividad eléctrica de electrolitos fuertes con una precisión que en gran parte depende del instrumento con que se mida la constante geométrica de la misma (incertidumbre de 0.64% a 0.74% en la celda de 3 cm³ de volumen máximo). Es indiscutible que el uso de estándares químicos para determinar dicha constante pueda ser superado por medidas geométricas, además de que sería impráctico o tedioso aplicarlo a una celda de volumen variable. En este trabajo, se ha mostrado que al sacrificar algo de precisión se gana versatilidad en cuanto a alcanzar valores de conductividad más extremos con la misma celda; esto es, en los límites de lo pequeño y de lo grande en una celda convencional para diversos electrolitos, bajo otras concentraciones, la linealidad de la celda desarrollada se mantiene desde una mínima parte de su volumen -útil en conductividades bajas- hasta su capacidad máxima para conductividades altas.

Entre las perspectivas de mejoras y aplicaciones a la celda desarrollada, se pueden mencionar dos aspectos:

- 1) Si en la construcción y el uso de la celda desarrollada se utiliza un medidor de longitud con mejor precisión que el vernier mecánico utilizado ($dl = \pm 0.0025$ cm); por ejemplo, un vernier digital o tornillo micrométrico con incertidumbre típica: $dl = \pm 0.0005$ cm; la incertidumbre geométrica esperada en la constante de la celda (ecuación 2.4) sería entre 0.13% y 0.15%; lo que se reduce a menos de la cuarta parte del intervalo antes mencionado.
- 2) Los resultados obtenidos al evaluar la conductividad de una misma solución en varias longitudes de la celda (conductividad estadística) -y aún con la celda de 1 cm^3 de volumen máximo-, sugieren explorar otras soluciones distintas al KCl y a otras concentraciones, para determinar si el proceso estadístico mejora la precisión en la medida. También es recomendable investigar las causas que produjeron la elevada resistencia espuria en la celda de 1 cm^3 ; y de ser necesario reconstruir esta última.

En lo referente a la instrumentación innovada para la medición de la resistencia de la solución, se ha demostrado ^[5, 25, 26] que con la aplicación adecuada del fenómeno de resonancia eléctrica, se pueden cancelar los efectos parásitos de la capacidad de la doble capa, permitiendo “aislar” la medición de la resistencia de la solución bajo análisis, con precisión comparable o quizás mejor que la técnica clásica del puente de corriente alterna. Tal afirmación es con base en el grado de desarrollo de la tecnología electrónica actual y al hecho de que los circuitos usados son esencialmente comparadores de señales; donde la mayor parte de la incertidumbre involucrada (~ 0.4 %) se debió al óhmetro empleado para la medición de la resistencia variable (R_p), utilizada como “reflejo” de la resistencia de la solución. Hoy en día, existen óhmetros cuya incertidumbre ya no se da en unidades porcentuales sino en partes por millón.

En el contexto del conjunto celdas e instrumentación desarrolladas, también surgieron nuevas hipótesis. A saber, aún cuando en las celdas ensayadas se utilizaron electrodos “no polarizables” (AgAgCl), hubo indicios de que durante tiempos relativamente largos de experimentación (horas), ocurría una “depolarización” de los mismos, atribuible a reacciones químicas y detectada como disminución en la magnitud de la capacidad de la doble capa (posible aumento del espesor del medio aislante). Por ello, fue necesario utilizar frecuencias cada vez mas altas para lograr la resonancia en las medidas reportadas (tablas 3.1 y 3.2). Esto abre la posibilidad de hacer pruebas con electrodos polarizables, cuyos efectos parásitos podrían ser cancelados con inductancias de mayor magnitud y/o frecuencias mas altas de entonación, sin llegar a extremos donde se manifiesten otros efectos indeseables, como el de Parker (sección 2.2), entre otros.

Referencias

- 1) Sawyer D. T., Roberts J. L. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. John Wiley and Sons, U.S.A., 1974.
- 2) Maron S. H., Prutton C. F. *Fundamentos de Fisicoquímica*. Limusa, México, 1974.
- 3) Anderson L. W., Beeman W. W. *Electric Circuits and Modern Electronics*. Holt, Rinehart and Winston, U.S.A., 1973.
- 4) Koryta J., Dvorák J. *Principles of Electrochemistry*. John Wiley and Sons, U.K. 1987.
- 5) F. Fernández E., J.S. Meráz M, L.F. Magaña. *Rev Mex Fis.* **49**, 397 (2003).
- 6) Jones and Bradshaw, *J. Am. Chem.* **55**, 1780 (1933).
- 7) Kraus and Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 21 (1933); **55**, 476, 1019, 2387 (1933); **57**, 1 (1935).
- 8) P. Debye and E. Hückel, *Physik Zeit.* **24**, 185, 305 (1923).
- 9) L. Onsager, *Physik Zeit.* **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927).
- 10) Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons, U.S.A., 1980.
- 11) Lide D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRS Press, 72nd ed., U.S.A., 1991.
- 12) Levine I.N. *Fisicoquímica*. McGraw-Hill, 3^a. ed. México, 1994.
- 13) Braunstein J., Robbins G. D. *J. Chem. Educ.* **48**, 52, (1971).
- 14) Lorrain P., Corson D.R. *Electromagnetic Fields and Waves*. W. H. Freeman and Co. ed., U.S.A., 1970.
- 15) Conway, B. E. *Theory and Principles of Electrode Processes*. The Ronald Press Co. ed., U.S.A., 1965.
- 16) Harned H. S., Owen B. B. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 2nd ed. Reinhold Publishing, U.S.A., 1950.
- 17) Robinson R. A., Stokes R. H. *Electrolyte Solutions*. 2nd ed. Butterworths, U.K., 1968.
- 18) Purcell E.M. *Electricity and Magnetism*. McGraw-Hill, U.S.A. 1969.

- 19) Brophy J.J., *Basic Electronics for Scientists*, McGraw-Hill, 2nd ed., New York, 1972.
- 20) Schilling D. L., Belove C. *Electronic circuits: discrete and integrated*. McGraw-Hill Kogakusha, México, 1968.
- 21) Millman J., Halkias C.C., *Integrated electronics: analog and digital circuits and systems*. McGraw-Hill Kogakusha, México, 1972.
- 22) F. Fernández, J.S. Meraz y F. Magaña. *Laboratorio básico para algunos estudios físicos en vegetales*. XIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Instrumentación. Ensenada B.C., México, 695 (1998).
- 23) José Samuel Meraz Martínez. *Un estudio biofísico del consumo de agua en vegetales*. Tesis de Maestría en Ciencias (Física), Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, México 2004.
- 24) Deisi Edith Pérez Suárez. *Uso de polímeros químicamente modificados como materiales hidrorreguladores para controlar la absorción de agua en cultivos de brócoli y chile real jalapeño*. Tesis de Técnico Superior Universitario en Tecnología Ambiental, Universidad Autónoma de Querétaro, México, 2004.
- 25) F. Fernández Escobar, L. F. Magaña Solís y J.S. Meraz Martínez. *Prototipo de conductímetro para soluciones electrolíticas*. XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Instrumentación. Querétaro, Qro., México, ELE 7-0 (2001).
- 26) J. S. Meraz, F. Fernández, and L. F. Magaña. *J. Electrochem Soc* **152**, E135 (2005).