

**HENQUIN EDUARDO - PASLAWSKI FABRICIO -TOZZI
EMILIO WEIDMANN PABLO**

MOVILIDAD DE IONES EN SOLUCIÓN



www.visionlibros.com

MOVILIDAD DE IONES EN SOLUCIÓN

**HENQUIN EDUARDO - PASLAWSKI FABRICIO - TOZZI
EMILIO WEIDMANN PABLO**

INTRODUCCIÓN:

En este trabajo se estudia la conducción eléctrica de los iones en solución y se calcula la movilidad iónica, mediante la ecuación de Stokes. Se verán algunos conceptos de electroquímica, y de esta manera se comprenderán aspectos de la conducción eléctrica en soluciones, lo cual ampliara los conocimientos de física eléctrica vistos durante el cursado, donde se estudiaron con mas detalle las leyes de la electricidad en conductores metálicos.

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Definiciones y leyes de la electroquímica:

Electrolitos: Son sustancias que en solución o estado líquido conducen la corriente eléctrica con transporte de carga y masa simultáneamente. A diferencia de los conductores metálicos, estos se trasladan cuando conducen una corriente. Si la corriente es continua el movimiento es siempre en el mismo sentido.

Densidad de corriente: En electroquímica la densidad de corriente (densidad volumétrica de cargas * velocidad de deriva), resulta mas útil que la intensidad (flujo de la densidad de corriente sobre una sección) por utilizarse conductores que no tienen en general sección constante.

Ley de ohm: Expresa que la densidad de corriente es proporcional a la intensidad del campo eléctrico que la provoca.

$$\mathbf{j} = \mathbf{k E}$$

j: densidad de corriente

E: Int. de campo eléctrico

Conductividad específica de una solución: La constante de proporcionalidad (k) entre la densidad de corriente y la intensidad de campo eléctrico es la conductividad específica. Esta depende de la clase de electrolito, su concentración y temperatura.

Ley de Faraday: Establece la relación entre la masa transformada en un proceso electroquímico y la cantidad de carga suministrada.

$$p = q \cdot peq / F$$

p: masa transformada peq: peso equivalente

F: 96500 Cb/eq (constante de Faraday)

Conductividad equivalente: Es la conductividad que presenta un volumen de solución que contiene un equivalente gramo de soluto.

$$L = k \cdot 1 / (zCa)$$

Ca: Concentración analítica moles/cm³

z: equivalentes/mol

unidades: cm²/ (W eq)

Movilidad iónica, electroquímica o movilidad relativa: Es la velocidad absoluta que adquiere un ion bajo la acción de un campo eléctrico de intensidad unitaria o bajo la acción de un gradiente de potencial unitario. Esta movilidad se define para disponer de una magnitud que no dependa del campo eléctrico.

$$V = v / E$$

Conductividad iónica equivalente: Se define como:

$$l = V \cdot F$$

$$F = \text{cte de Faraday } 96500 \text{ Cb/eq}$$

Numero de transporte: Es la fracción de la corriente total que transporta un catión u anión. Esta es proporcional a su velocidad y su concentración equivalente. Se lo calcula como:

$$t_A = c_A V_A / (c_A V_A + c_Q V_Q)$$

(para un ion positivo de una solución con un solo electrolito). Para sustancias que forman solo dos iones, la concentración de iones positivos es igual a la de negativos, por lo tanto:

$$t_A = V_A / (V_A + V_Q)$$

Como se ve, es una magnitud íntimamente relacionada con la movilidad iónica.

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA MEDIR LA MOVILIDAD IÓNICA

Método de Hittorf: Se basa en la medición de variaciones de concentración en las proximidades de los electrodos. Se hace pasar una cantidad definida de carga medida con un culombímetro a través de una solución de concentración conocida de manera tal que se logre la separación en tres compartimentos después de la electrólisis, se miden las concentraciones y se calculan los números de transporte según:

$$t_A = \text{Nro de equiv. perdidos en el comp. anódico} / \text{Nro de equiv. depositados en el culombímetro}$$

$$t_Q = \text{Nro de equiv. perdidos en el comp. catódico} / \text{Nro de equiv. depositados en el culombímetro}$$

Método del límite móvil: Se basa en la formación de una frontera nítida entre dos soluciones de electrolitos que tienen un catión u anión común. Se las expone a un campo eléctrico y la superficie comienza a moverse a una velocidad directamente proporcional a la velocidad del ión. Si las dos soluciones tienen diferentes cationes, una frontera se moverá hacia el cátodo con la velocidad del catión que está en la solución hacia la cual se mueve la frontera.

Predicción de la velocidad de los iones: Las interacciones con otros iones y con el disolvente afectan el movimiento de los iones al someterlos a un campo eléctrico. Esto hace que las fuerzas que actúan sobre los mismos no dependan únicamente del campo eléctrico aplicado, sino también de las características del ion, el solvente, la temperatura.

En la ecuación de Stokes-Einstein se calcula la velocidad de un ion considerándolo una esfera cargada que se mueve en un medio viscoso:

La fuerza eléctrica es:

$$F_e = zeE$$

La fuerza viscosa sobre una esfera de radio r_i vale:

$$F_m = 6\pi r_i \eta v_i$$

Cuando el ión adquiere la velocidad límite, ambas fuerzas se igualan, de donde puede despejarse v_i

$$v_i = zeE / (6\pi r_i \eta)$$

z: carga del ion

e: carga del electrón

E: campo eléctrico

r_i : radio del ion

η : viscosidad del solvente

Se observa que la velocidad es proporcional al campo eléctrico y a la carga, e inversamente proporcional al radio y la viscosidad del solvente. La movilidad relativa queda:

$$V_o = ze / (6\pi\eta r_i)$$

Se la suele denominar movilidad de Stokes. Esta es una expresión muy simplificada para la movilidad, ya que las interacciones ion-ion introducen una dependencia de la concentración que no se manifiesta en la ecuación.

En un tratamiento riguroso debe considerarse que además de la fuerza eléctrica externa actúa una fuerza de relajación debida a la atracción que ejerce el ión sobre la nube iónica que lo rodea y una fuerza electroforética debida a la atracción ejercida por la nube que se desplaza sobre el ión central. Si se evalúan estas fuerzas mediante la Teoría de Debye-Huckel se llega a:

$$V = V_o - (ze / (6\pi\eta r_i) + V_o e^2 w / (6ekT)) \cdot \lambda$$

Donde deben conocerse los parámetros w , que depende del tipo de electrolito, λ que depende de la concentración e es la constante dieléctrica de la solución, T la temperatura absoluta y k es la cte. de Boltzmann.

λ puede evaluarse como:

$$\lambda = ((8\pi N_A e^2) / (ekT))^{1/2} I^{-1/2}$$

$$I = \sum c_i z_i^2$$

N_A : Número de Avogadro.

c_i : Concentración molar de la especie i .

Cuando la concentración disminuye, λ decrece, por lo tanto, a dilución infinita $V=V_o$, y la movilidad relativa puede considerarse representada por la ecuación de Stokes.

Calculamos los números de transporte para diversos electrolitos según la movilidad de Stokes y los comparamos con los valores experimentales.

Estos son los valores obtenidos:

Las predicciones son más cercanas a los valores experimentales para los iones de mayor radio como por ejemplo I^- , Br^- , Cl^- , Rb^+ , F^- , K^- , Ag^+ , K^+ , Na^+ . Para los de menor radio la discrepancia es mayor y esto se debe a que originan campos eléctricos más intensos (el campo eléctrico en la superficie de una esfera de radio R , es proporcional a $z \cdot e / R^2$, por lo que a menor radio iónico mayor es el campo) que llevan a una mayor solvatación. Esto hace que arrastre muchas moléculas de solvente cuando migra por la solución. Este aumento de radio efectivo hace que se cometa error al aplicar el radio iónico en la ecuación de Stokes.

Si se realiza un ajuste del número de transporte del catión en función de la concentración se observa que extrapolando a dilución infinita su valor se acerca al predicho por la expresión de Stokes.

CONCLUSIONES:

Los electrolitos en solución se comportan en forma diferente a los conductores metálicos dado que se mueven para transportar la carga. La forma en que se distribuye esta carga entre catión y anión suele expresarse por medio de los números de transporte, y la velocidad de los iones está relacionada con su movilidad relativa. Esta puede estimarse en forma teórica con distinto grado de aproximación, en nuestro caso utilizamos una forma sencilla que describe al fenómeno basándose en un modelo macroscópico de una esfera en un fluido viscoso.

Los valores de número de transporte y movilidad iónica calculados por este método están en el mismo orden de magnitud que los valores medidos experimentalmente, por lo tanto esta ecuación puede servir como guía para obtener una primera estimación de la movilidad iónica si no se dispone de otros datos que el radio del ión, pero debe tenerse en cuenta que dado su error no puede utilizarse para predecir con exactitud las movilidades iónicas.

BIBLIOGRAFÍA:

Findlay A., Prácticas de Físicoquímica, Bs As, ed. Médico Quirúrgica, 1955

Glasstone S., Tratado de Química Física, Madrid, Aguilar, 1957.

Bockris J. Reddy. A., Electroquímica moderna, Tomo 1, Reverté, 1979.

Cotton F. Wilkinson G., Química Inorgánica Avanzada, Limusa, 1993.

Atkins J., Físicoquímica, Addison Wesley, 1991.

Medidor de carga que se basa en la ley de Faraday

Bockris, Electroquímica moderna, Vol 1, p 452.

Universidad Nacional Del Litoral, Facultad de Ingeniería Química Cátedra: Física II