

# MIGRACIÓN IÓNICA

La conducción eléctrica se encuentra gobernada por la *Ley de Ohm* con un potencial  $\Delta\phi$  en un conductor de resistencia  $R$  con un pasaje de corriente  $I$ .

$$\Delta\phi = IR$$

La corriente eléctrica la podemos vincular con el **flujo** y la **velocidad de transporte**. Como el flujo  $\mathbf{J}_i$  tiene unidades de  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  no es cómodo medir esas magnitudes, por lo que se define la **densidad de corriente**,  $\mathbf{j}_i$  que se mide en  $\text{A cm}^{-2}$  que se mide con un amperímetro;

$$\vec{\mathbf{j}} \equiv \frac{dI}{dA}$$

$$\vec{\mathbf{j}}_i(x,t) = |Z_i| F \vec{\mathbf{J}}_i(x,t)$$

$$\vec{\mathbf{j}}_i(x,t) = |Z_i| F C_i(x,t) \vec{\mathbf{v}}_i(x,t)$$

$$\vec{\mathbf{J}}_i(x,t) = C_i(x,t) \vec{\mathbf{v}}_i(x,t)$$

La vinculación de ambos vectores con el potencial ocurre definiendo el parámetro  $u_i$  como *movilidad* pues considera la proporcionalidad directa entre el flujo y la *fuerza motriz*. Ese parámetro representa la velocidad de transporte por migración bajo campo eléctrico,  $\mathbf{E}$ , unidad y se expresa en  $\text{V}^{-1} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

$$\vec{\mathbf{J}}_i(x,t) = -u_i^\alpha C_i^\alpha(x,t) \left( \frac{\vec{\partial}\phi}{\partial x} \right) = u_i^\alpha C_i^\alpha(x,t) \vec{\mathbf{E}} \longrightarrow \vec{\mathbf{v}}_i(x,t) = u_i \vec{\mathbf{E}}$$

# MIGRACIÓN IÓNICA

También se define la **Movilidad electrolítica**,  $U_i$   $U_i^\alpha = |Z_i| F u_i^\alpha$

Por lo que la medida de la densidad de corriente total de migración (adición de todas las corrientes de los iones presentes) será:

$$\vec{j}_i(x, t) = |Z_i| F \vec{J}_i(x, t) = -|Z_i| F u_i^\alpha C_i^\alpha(x, t) \left( \frac{\vec{\partial} \phi}{\partial x} \right)$$

$$\vec{j}_i(x, t) = |Z_i| F u_i^\alpha C_i^\alpha(x, t) \vec{E}$$

$$j(x, t)|_{mig} = \sum j_i(x, t)|_{mig} = -\sum U_i^\alpha C_i^\alpha(x, t) \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

## Definiciones. Ley de Ohm

Se denomina **Conductancia eléctrica** (G) de un conductor, a la inversa de la oposición que dicho conductor presenta al movimiento de portadores de carga (electrones, iones, etc) en su cuerpo, es decir al recíproco de la **Resistencia Eléctrica** (R). La conductancia eléctrica es el mecanismo mediante el cual la carga fluye en el medio. La unidad de medida de la conductancia es el **Siemens** (recíproco del ohm,  $\Omega^{-1}$ ).



Georg Simon Ohm  
16 de marzo de 1789-  
6 de julio de 1854

# Impedancia. Admitancia. Ley General de Ohm

Ley de Ohm



$$R = d\phi / dI$$



$$G = 1 / R$$

*Nota: Esta relación solo es aplicable en el caso de circuitos puramente resistivos, si tenemos componentes imaginarias de capacidad e inductancia se cumple:*

$$Z = R + X_C + X_L$$

$$X_C = 1 / j\omega C$$

$$X_L = j\omega L$$

donde:  $Z$  es la **impedancia**,  $X_c$  la **reactancia capacitiva**,  $X_L$  la **reactancia inductiva**, y  $j$  es la unidad imaginaria.

Para el caso de la función inversa,  $G$ , se considera la susceptancia  $B$  como su componente imaginaria y la admitancia  $Y$  ( $=1/Z$ ) la que reúne a ambas mediante la siguiente ecuación:

$$Y = G + jB$$

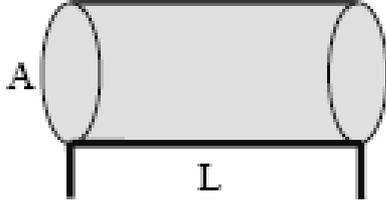
$$G = \text{Re}(Y) \quad B = \text{Im}(Y)$$

## Conductores no óhmicos

Son aquellos conductores que no siguen la ley de Ohm, es decir, la resistencia varía dependiendo de la diferencia de potencial aplicado. Ejemplo: ciertos componentes electrónicos.

La **resistencia eléctrica** longitudinal rectilínea de un conductor homogéneo de longitud  $L$ , de sección transversal uniforme,  $A$ , a una cierta temperatura, viene dada por la expresión:

$$R = \rho \frac{L}{A}$$



donde  $\rho$  es la resistencia específica o **resistividad** ( $\Omega \text{ m}$ ) del conductor,  $L$  es la longitud de conductor (m) y  $A$  es el área de la sección transversal del conductor ( $\text{m}^2$ ).

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{L} = \chi \frac{A}{L}$$

$\chi$  se define como **conductividad** o **conductancia específica** ( $\text{S m}^{-1}$ ) que es el recíproco de la resistividad.

Por la Ley de Ohm;  $R = \frac{\Delta\phi}{I}$  entonces  $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{\Delta\phi}$  igualando  $\longrightarrow G = \frac{I}{\Delta\phi} = \chi \frac{A}{L}$

reordenando

$$\frac{I}{A} = \chi \frac{\Delta\phi}{L}$$

obtenemos

Ley microscópica de Ohm

$$j = \chi E$$

# Conductores iónicos y electrolíticos

La conductividad en medios líquidos (disolución) está relacionada con la presencia de sales o ácidos o bases en solución, cuya ionización o disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. Estos conductores *iónicos* se denominan **electrolitos** o **conductores electrolíticos**. También lo son las sales fundidas sin disolvente.

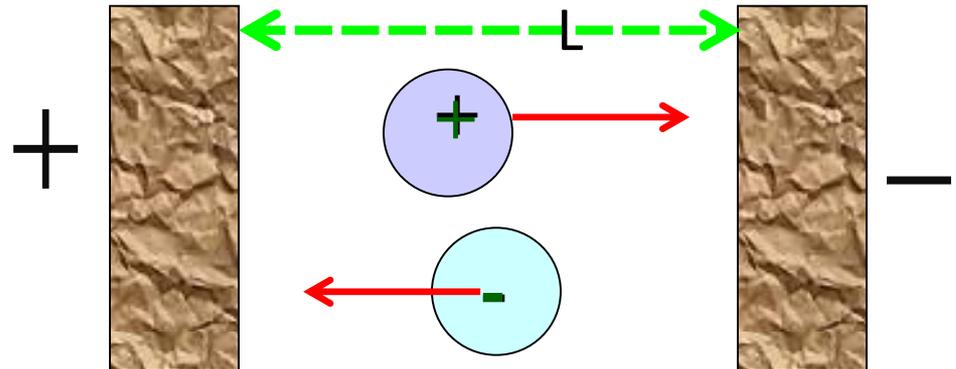
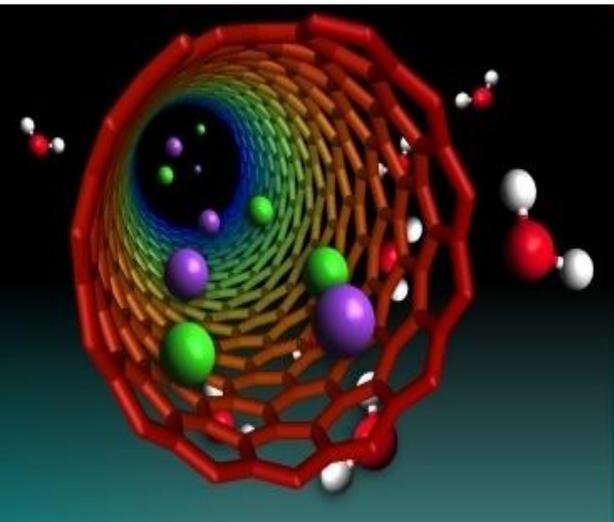
La **densidad de corriente total por migración** es igual a la suma de las contribuciones que corresponden a la de cada uno de los iones. También se lo puede expresar en velocidad de transporte.

$$j(x,t)|_{mig} = \sum j_i(x,t)|_{mig}$$

$$\vec{v}_i = u_i \vec{E} \longrightarrow \vec{v}_i = -u_i \left( \frac{\vec{\partial} \phi}{\partial x} \right) = u_i \frac{\Delta \phi}{L}$$

$$\vec{E} = - \left( \frac{\vec{\partial} \phi}{\partial x} \right)$$

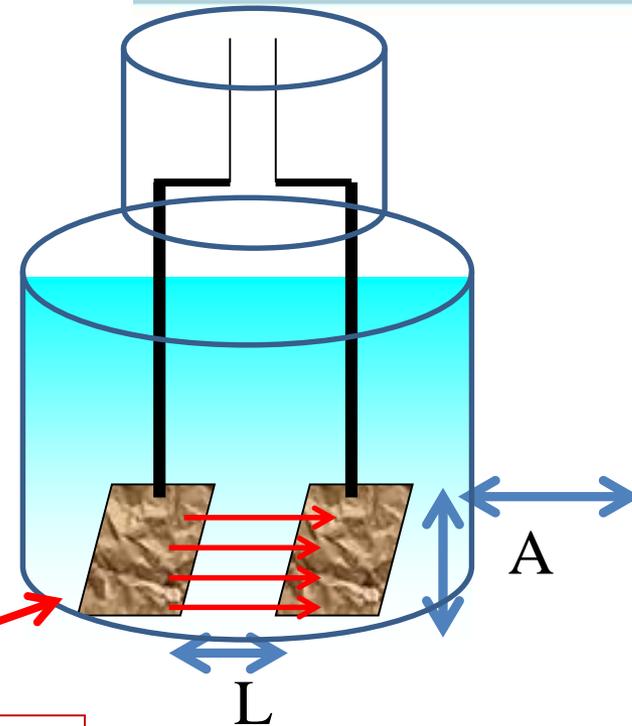
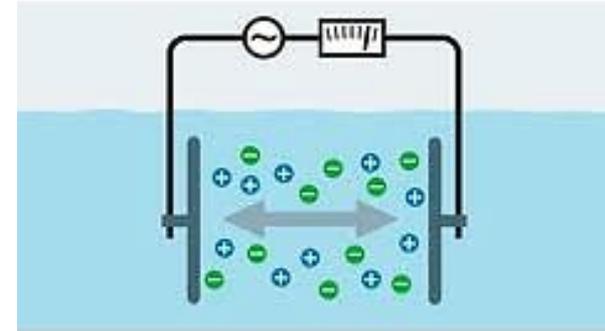
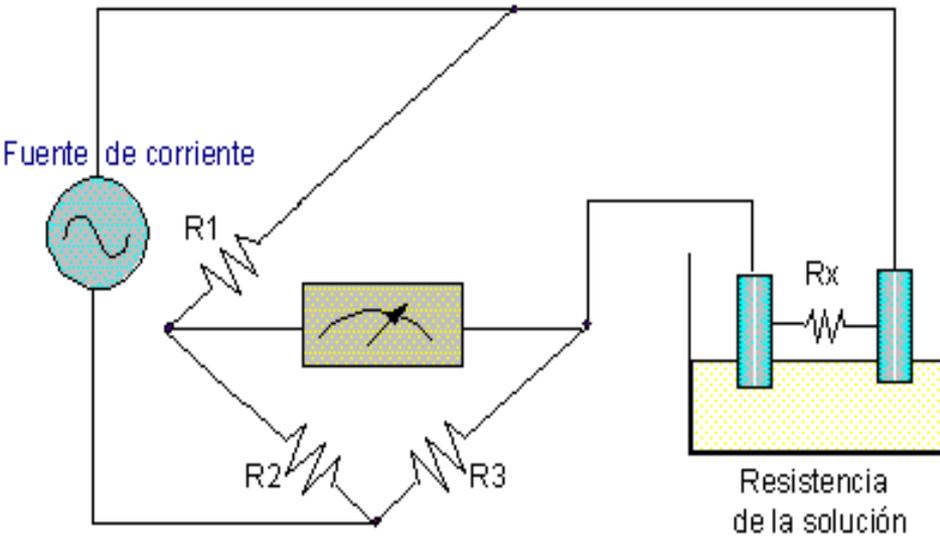
$$j|_{mig} = j_+ + j_-$$



# Puente de Kohlrausch en corriente alterna

# Celda de conductividad

Puente de Wheastone para medir la conductividad



$$R = \rho \frac{L}{A}$$

Patronización y cálculo de la constante de celda

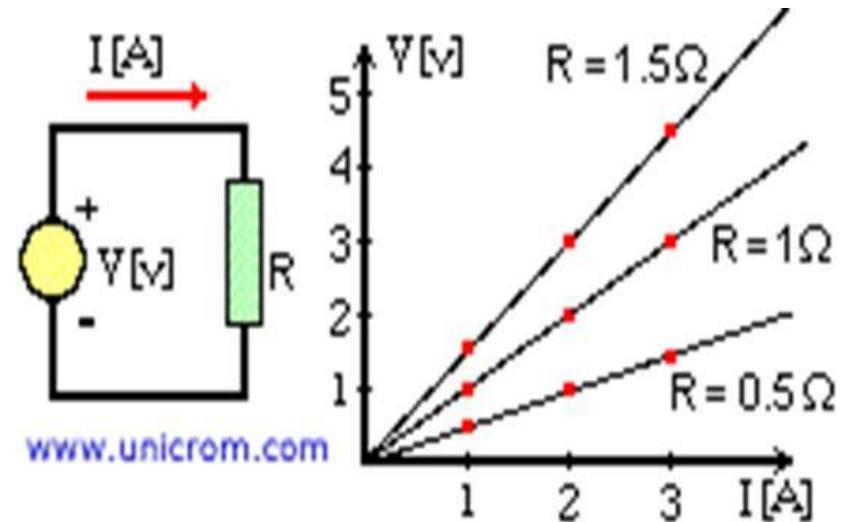
# CLASIFICACIÓN DE LOS CONDUCTORES

## Primera clase

La corriente eléctrica es transportada por electrones

## Segunda clase

La corriente es transportada por iones (portadores de carga)



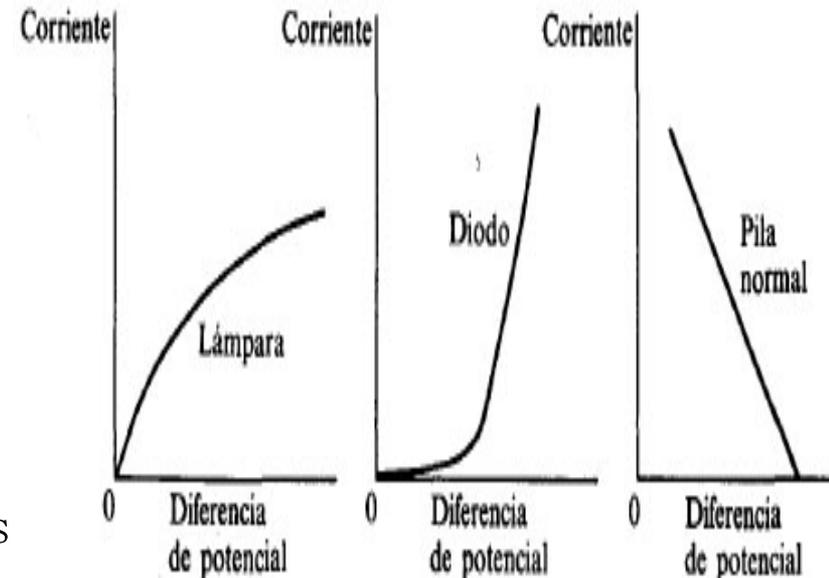
**Semiconductores** - conducción por electrones- o huecos- / defectos cristalinos

**Intrínsecos** (excitación térmica)

**Dopados** (cambia  $E_g$  banda de conducción)

**Tipo n:** especies donantes de electrones

**Tipo p:** especiesceptoras de electrones

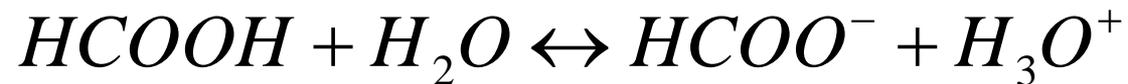


•Electrolitos verdaderos:

Contienen iones independientemente de su estado de agregación. Estos cristales iónicos por acción física del diluyente o del calor dan lugar a un conductor iónico.

•Electrolitos potenciales:

Sustancias que en estado puro no contienen iones, pero por reacción química con las moléculas del disolvente forman iones solvatados que dan lugar a la disolución iónica. Ej. Ac. Fórmico y Amoníaco



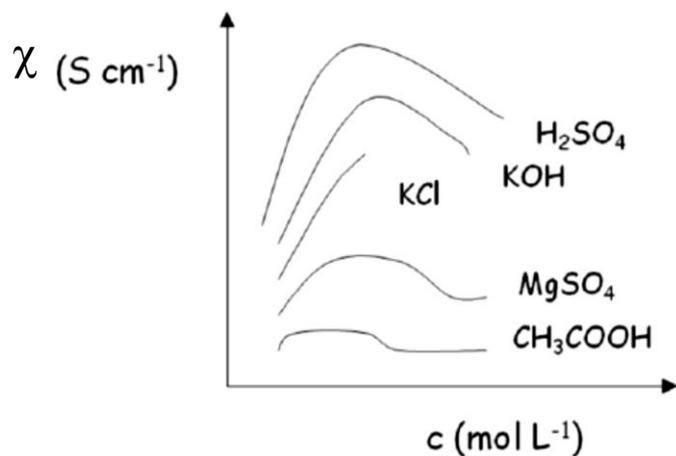
$$\alpha = \frac{C_i}{C_{Total} \nu_i}$$

A conc. bajas, el grado de disociación  $\alpha$  varía poco con la concentración.

Al aumentar la concentración aumenta el n° de iones libres y por tanto la conductividad.

Para conc. mayores, la disminución en el grado de disociación  $\alpha$  es importante y por tanto la conductividad disminuye.

# DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA CONCENTRACIÓN



**Electrolitos verdaderos** el límite es la solubilidad y el fenómeno de asociación iónica

**Electrolitos potenciales** a medida que aumenta la concentración, la conductividad crece linealmente y luego con concavidad negativa hasta alcanzar un máximo a partir del cual decrece debido a la existencia del grado de disociación, el cual depende de la concentración

## CONDUCTANCIA MOLAR

La normalización de la cantidad de materia conduce a definir la **conductancia molar**  $\Lambda$  (o  $\Lambda_{\text{m}}$ ). La misma se define como:

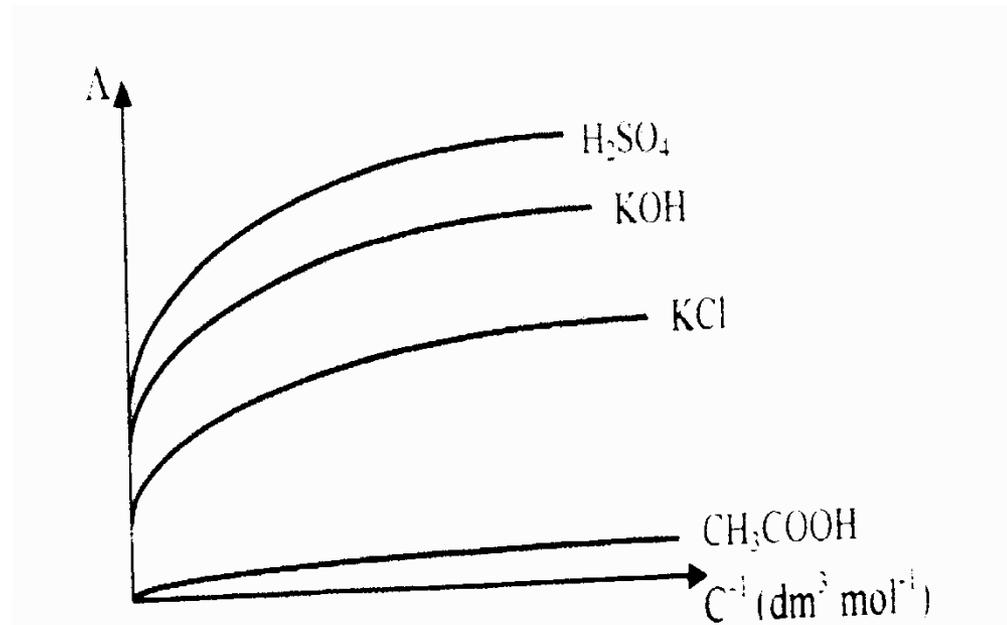
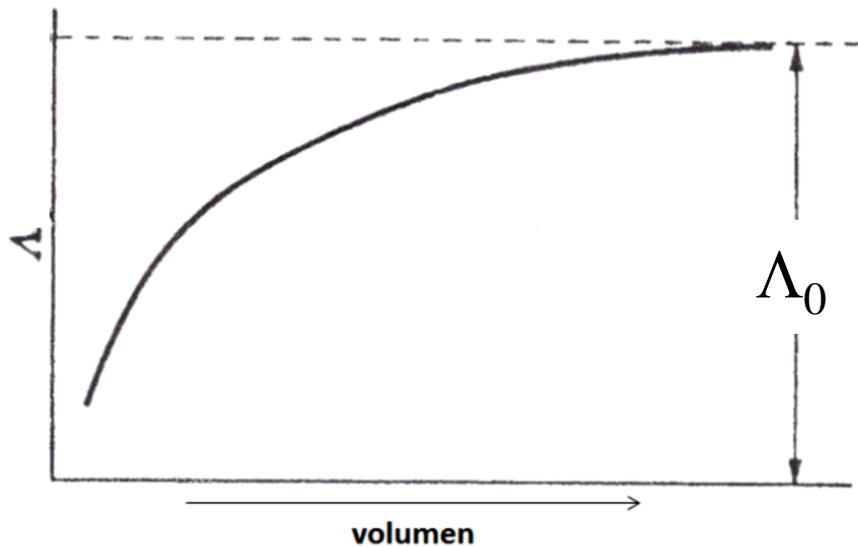
donde:  $\Lambda$  es la conductancia molar expresada en  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$  y  $C$  es la concentración de soluto en moles por unidad de volumen.

$$\Lambda \equiv \frac{\chi}{C}$$

# CONDUCTANCIA EQUIVALENTE

La **conductancia equivalente** es la conductancia de un electrolito a una temperatura dada, medida entre electrodos separados 1.0 m y de área tal que encierre un volumen de electrolito que contenga 1 equivalente de soluto.

## VARIACIÓN DE LA CONDUCTANCIA MOLAR O EQUIVALENTE CON LA CONCENTRACIÓN



# Ley de Kohlrausch

$\Lambda_0$  conductancia molar límite o conductancia molar a dilución infinita

Se diferencian dos comportamientos:

- **Grupo 1:**  $\Lambda$  vs  $C^{1/2}$  es aprox. recta (electrolitos verdaderos y parte de los potenciales como Ac. Sulfúrico)
- **Grupo 2:**  $\Lambda$  vs  $C^{1/2}$  no es recta (electrolitos potenciales en disolventes adecuados) como los ácidos y bases débiles.

Electrolitos fuertes - Grupo 1

Electrolitos débiles - Grupo 2

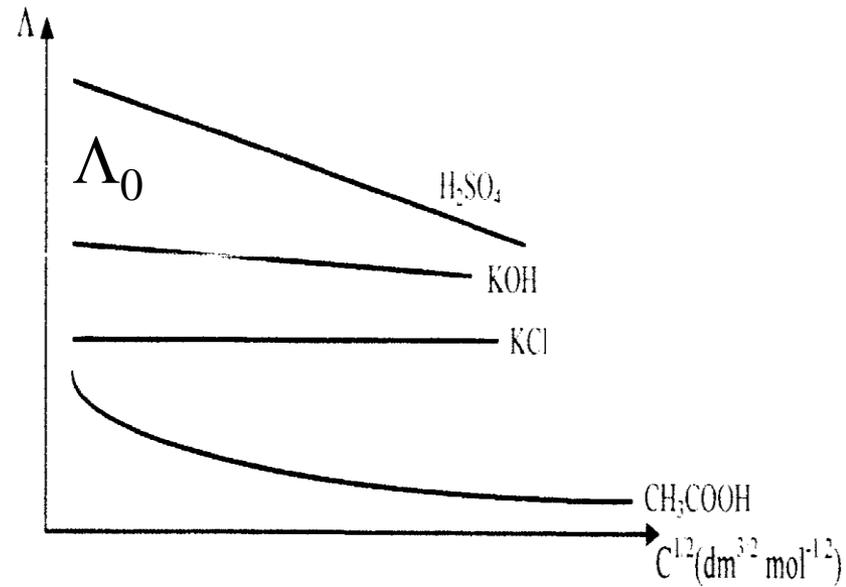
- **Grupo 1** cumple la relación empírica de la raíz cuadrada (disoluciones diluidas  $C < 0.001$  M) para electrolitos simples

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C}$$

$\Lambda$ : Conductancia molar  $S\ m^2\ mol^{-1}$   $\Lambda_0$ : Conductancia molar límite

$A$ : Cte. f(naturaleza del soluto, temperatura, disolvente)

$C$ : Concentración en moles/unidad de volumen



Friedrich Wilhelm  
Georg Kohlrausch  
14 de octubre de 1840-  
17 de enero de 1910

# CONDUCTANCIA MOLAR IÓNICA.

Por definición;

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{\sum_i n_i |Z_i| u_i e}{C}$$

Podemos relacionar el número de iones por unidad de volumen,  $n_i$ , con la concentración volumétrica molar,  $C_i$

$$n_i = \nu_i \alpha C_i N_A$$

Pero  $F = e N_A$

$$\Lambda = \sum_i \nu_i \alpha N_A |Z_i| u_i e = \sum_i \nu_i \alpha F |Z_i| u_i$$

Así definimos la conductancia molar iónica,  $\lambda_{m,i}$

$$\lambda_{m,i} \equiv \alpha F |Z_i| u_i$$

$$\Lambda = \sum_i \nu_i \lambda_i$$

- Conductancia molar iónica  $\lambda_{m,i}$
- Conductancia equivalente iónica  $\lambda_{eq,i}$  ( $Z=1$ )

## MIGRACION INDEPENDIENTE DE IONES

$$\Lambda = \sum_i \nu_i \lambda_i \quad \text{con} \quad \lambda_i = \alpha F |Z_i| u_i$$

• **Dilución infinita** indica grado de disociación unitario

$$\alpha = 1 \rightarrow \lambda_{o,i} \longrightarrow \Lambda_0 = \sum_i \nu_i \lambda_{o,i} \quad \text{con} \quad \lambda_{o,i} = F |Z_i| u_{o,i}$$

Ley de Kohlrausch de la **migración independiente** de los iones:

“La conductancia equivalente límite de un electrolito es igual a la suma de las conductancias equivalentes a dilución infinita de los iones que la componen” .

$\Lambda_0$ : Conductancia molar límite o de dilución infinita

No significa ausencia de iones.

Es un valor límite que se alcanza cuando teóricamente los únicos dos iones (+ y -) están tan separados que las fuerzas de interacción iónica son despreciables.

Estado de referencia en el que no hay interacción ion-ion, es una propiedad del electrolito en un disolvente y a una temperatura dada.

**TABLA 2**

Cati3n	$\lambda_{o,i}$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Ani3n	$\lambda_{o,i}$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	349.81	OH <sup>-</sup>	198.30
Li <sup>+</sup>	38.68	F <sup>-</sup>	55.40
Na <sup>+</sup>	50.10	Cl <sup>-</sup>	67.35
K <sup>+</sup>	73.50	Br <sup>-</sup>	78.14
Ag <sup>+</sup>	61.90	I <sup>-</sup>	76.84
Tl <sup>+</sup>	74.70	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.46
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.55	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.60
$\frac{1}{2}$ Mg <sup>2+</sup>	53.05	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.46
$\frac{1}{2}$ Ca <sup>2+</sup>	59.50	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54.55
$\frac{1}{2}$ Ba <sup>2+</sup>	63.63	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.50
$\frac{1}{2}$ Cu <sup>2+</sup>	53.60	HCOO <sup>-</sup>	54.59
$\frac{1}{2}$ Zn <sup>2+</sup>	52.80	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.90
$\frac{1}{2}$ Co <sup>2+</sup>	55.00	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.02
$\frac{1}{2}$ Pb <sup>2+</sup>	69.50	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69.30
$\frac{1}{3}$ Ce <sup>3+</sup>	69.80	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74.15
$\frac{1}{3}$ Al <sup>3+</sup>	61.00	$\frac{1}{3}$ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	100.90
		$\frac{1}{4}$ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	110.50

Esta tabla muestra que los valores de **conductancia molar i3nica** son mayores para los iones peque1os, como H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>, etc. Es importante resaltar que el H<sup>+</sup> posee un valor de  $\lambda_{o,i}$  casi 10 veces mayor a los otros cationes. El tunelado del H<sup>+</sup> en las esferas i3nicas de sus contraiones y el disolvente mismo juegan un rol preponderante, puesto que la probabilidad de tunelado para esta part3cula peque1a es 20 veces mayor que para los otros iones.

## Cálculo de la conductancia molar a dilución infinita para un electrolito débil

La ley de Kohlrausch permite calcular la conductancia molar a dilución infinita de los electrolitos débiles para los cuales no es posible extrapolar los valores de  $\Lambda$  a concentración nula (de la recta  $\Lambda = f(C^{1/2})$ ). El cálculo se realiza a partir de las conductancias molares límites de electrolitos fuertes.



$$\begin{aligned} \Lambda_{HAc}^0 &= \Lambda_{HCl}^0 + \Lambda_{NaAc}^0 - \Lambda_{NaCl}^0 \\ \Lambda_{HCl}^0 &= \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 \\ \Lambda_{NaAc}^0 &= \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Ac^-}^0 \\ \Lambda_{NaCl}^0 &= \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Lambda_{HAc}^0 &= \Lambda_{HCl}^0 + \Lambda_{NaAc}^0 - \Lambda_{NaCl}^0 \\ \Lambda_{HCl}^0 &= \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 \\ \Lambda_{NaAc}^0 &= \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Ac^-}^0 \\ \Lambda_{NaCl}^0 &= \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 \end{aligned}} \right\} \longrightarrow \Lambda_{HAc}^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Ac^-}^0$$



# Teoría de Arrhenius

Para un electrolito binario  $Z_+Z_-$  valente:

$$\Lambda = \alpha F (Z_+ \nu_+ u_+ + |Z_-| \nu_- u_-)$$

por condición de electroneutralidad:

$$Z_+ \nu_+ = |Z_-| \nu_-$$



$$\Lambda = \alpha F Z_+ \nu_+ (u_+ + u_-)$$

Svante August Arrhenius  
19 de febrero de 1859-  
2 de octubre de 1927

Para dilución infinita  $\alpha = 1$ ;

$$\Lambda_o = F (Z_+ \nu_+ u_{o,+} + |Z_-| \nu_- u_{o,-}) = F Z_+ \nu_+ (u_{o,+} + u_{o,-})$$

Entonces:  $\Lambda / \Lambda_o = \alpha (u_+ + u_-) / (u_{o,+} + u_{o,-})$

pero para soluciones diluidas  $(u_+) \cong (u_{o,+})$   
 $(u_-) \cong (u_{o,-})$

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_o$$

**LEY DE ARRHENIUS**

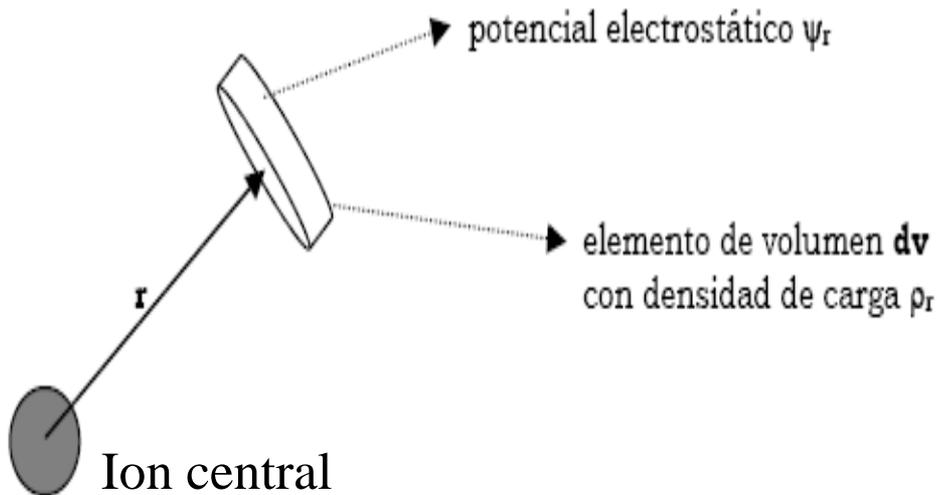
# Teoría de Debye-Hueckel-Onsager

Se basa en la teoría de la nube iónica de Debye y Hueckel para un electrolito z-z valente simple y simétrico y esférico per ocuando el ión se encuentra sometido a un campo eléctrico. Similarmente se parte de la ecuación de Poisson y se la reduce solo a las variaciones radiales;

$$\nabla^2 \Psi = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad \xrightarrow{\hspace{2cm}} \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

O como

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \kappa^2 \Psi$$



siendo

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \sum_i Z_i^2 n_i^0}{\epsilon\epsilon_0 kT}$$

Siendo  $\kappa$  una constante propia del electrolito- recíproco del espesor de nube iónica- que rodea al ión central esférico

# Teoría de Debye-Huckel-Onsager

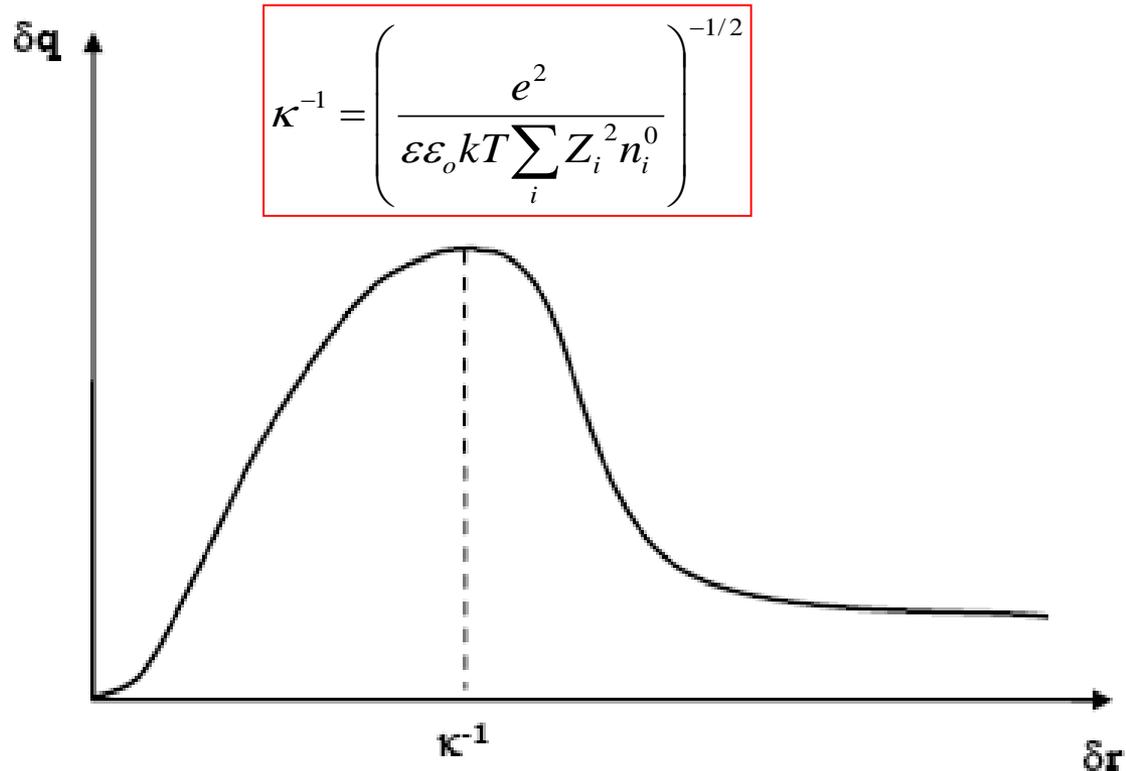
El potencial varía con la distancia recíprocamente y exponencialmente;

$$\Psi = \frac{Z_i e}{\epsilon \epsilon_0 r} \exp(-\kappa r)$$

La densidad volumétrica de carga de la nube iónica es proporcional al potencial por ende varía también recíprocamente y exponencialmente con la distancia;

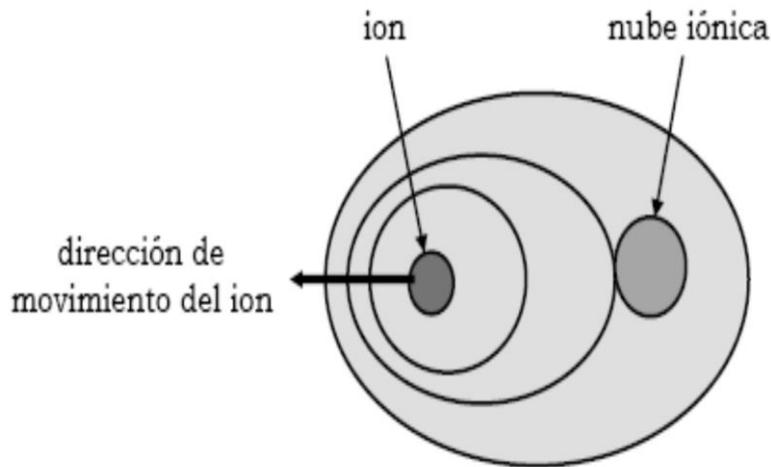
$$\rho = -\frac{\epsilon \epsilon_0 \kappa^2}{4\pi} \Psi$$

$$\rho = -\frac{Z_i e \kappa^2}{4\pi r} \exp(-\kappa r)$$

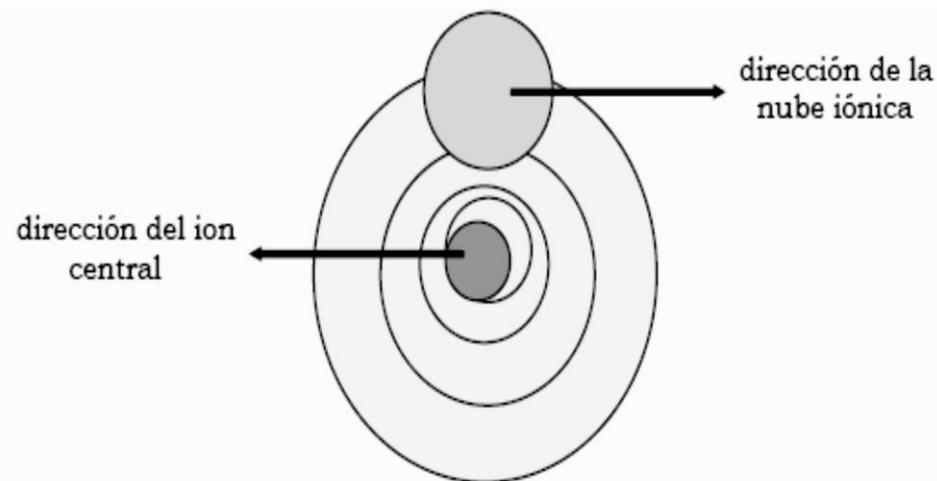


# Teoría de Debye-Huckel-Onsager

La teoría de la nube iónica es válida para analizar las propiedades de equilibrio de las disoluciones. Pero para iones en movimiento se deben considerar dos efectos originados en la interacción entre un ion y su nube iónica: el *efecto de relajación* y el *efecto electroforético*.



**Efecto de relajación** dependiente del tiempo. La nube debe acompañar al ión en su movimiento pero como ocupa mayores dimensiones y su carga se encuentra no localizada en un punto, la nube tarda más tiempo en formarse en cada posición en la que se localiza el ión central.



**Efecto electroforético** indica que la nube iónica por tener carga opuesta debe migrar en sentido contrario al ión central obstaculizando la formación de la nueva nube iónica y «tironeando» en sentido opuesto al avance.

La atmósfera iónica se puede considerar como una esfera cargada de radio iónico  $\kappa^{-1}$ . El espesor de la nube iónica en una disolución  $10^{-6}$  M de un electrolito mono-monovalente es aprox. 100 Å. Por lo tanto la nube se puede considerar como una macropartícula del orden de la dimensión de las partículas coloidales (hasta 10000 Å).

La velocidad como vimos se ve acotada de esa manera por 2 efectos.

$$\vec{v}_i = \vec{v}_o - \left( \vec{v}_{rel} + \vec{v}_{elec} \right) \quad \vec{v}_i = u_i \vec{E} = -u_i \left( \frac{\vec{\partial} \phi}{\partial x} \right) = u_i \frac{\Delta \phi}{L}$$

Pero la relación entre la velocidad de transporte,  $\mathbf{v}$  y la movilidad,  $\mathbf{u}$  es la dada por la intensidad del campo eléctrico,  $\mathbf{E}$  (o la variación del potencial,  $\phi$  con la distancia,  $L$ )

Pero podemos expresar la relación anterior no como movilidades sino como conductancias molares iónicas,  $\lambda_i$ .

$$\lambda_i = \alpha F |Z_i| u_i \quad \lambda_{o,i} = F |Z_i| u_{o,i}$$

Así la conductancia molar,  $\Lambda$  de todo el electrolito es la suma de todas las conductancias molares iónicas,  $\lambda_i$

$$\Lambda = \sum_i \nu_i \lambda_i \quad \Lambda_0 = \sum_i \nu_i \lambda_{o,i}$$

$$\longrightarrow \Lambda = \Lambda_0 - \kappa F \sum_i \nu_i \left( Z_i^2 e (6\pi\eta) + \frac{u_{o,i} e^2 \varpi}{24\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \right)$$

## Teoría de Debye-Huckel-Onsager

$$\Lambda = \sum_i \nu_i \lambda_{o,i} - \kappa F \sum_i \nu_i \left( Z_i^2 e (6\pi\eta) + \frac{u_{o,i} e^2 \varpi}{24\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \right)$$

Para el caso de un electrolito binario  $Z_+ - Z_-$  valente completamente ionizado la suma se reduce a 2 iones con la condición de neutralidad;

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[ \frac{Z_+ \nu_+ (Z_+ + |Z_-|) \kappa e F}{8\pi\eta} + \frac{\Lambda_0 \kappa e^2 \varpi}{24\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \right] \quad \boxed{Z_+ \nu_+ = |Z_-| \nu_-}$$

La expresión anterior se puede condensar en la siguiente ecuación:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{C}$$

Ecuación de Debye-Hueckel-Onsager

Con las siguientes parametrizaciones luego de introducir el  $N_A$  en lugar de  $F$ :

$$A \equiv \frac{Z^2 e F}{3\eta T} \sqrt{\frac{2Z^2 e^2 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}} \quad B \equiv e^2 \varpi^2 \sqrt{\frac{Z^2 e^2 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}}$$

# Limitaciones de la Teoría de Debye-Huckel-Onsager

1. Si el electrolito no se encuentra totalmente disociado:

$$C_i = \alpha C$$

Conc. total

Conc. portadores de carga

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha C}$$

$$\Lambda' = \alpha \Lambda$$

2.  $\Lambda'$  para el caso de las especies no asociadas

$$\theta = 1 - \alpha$$

$$\Lambda' = (1 - \theta) \left( \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{C} \right) \quad \theta \text{ es el grado de asociación iónica}$$

3. Considera los iones como cargas puntuales, hay iones planares, tetrahédricos, octahédricos, etc

4. Considera los efectos de relajación y electroforético independientes entre si.

5. **Efecto Wien.** En el caso de campos altos  $> 10^7 \text{ V m}^{-1}$ , hay una falta de linealidad en la Ley de Ohm.

6. **Efecto Debye-Falkenhagen.** Para campos eléctricos oscilantes, como ondas cuadradas y frecuencias  $> 5 \text{ MHz}$  la conductancia molar se aproxima a un valor menor que  $\Lambda_0$  ya que la nube iónica no se forma.

# Procesos mixtos acoplados. UNION LIQUIDA

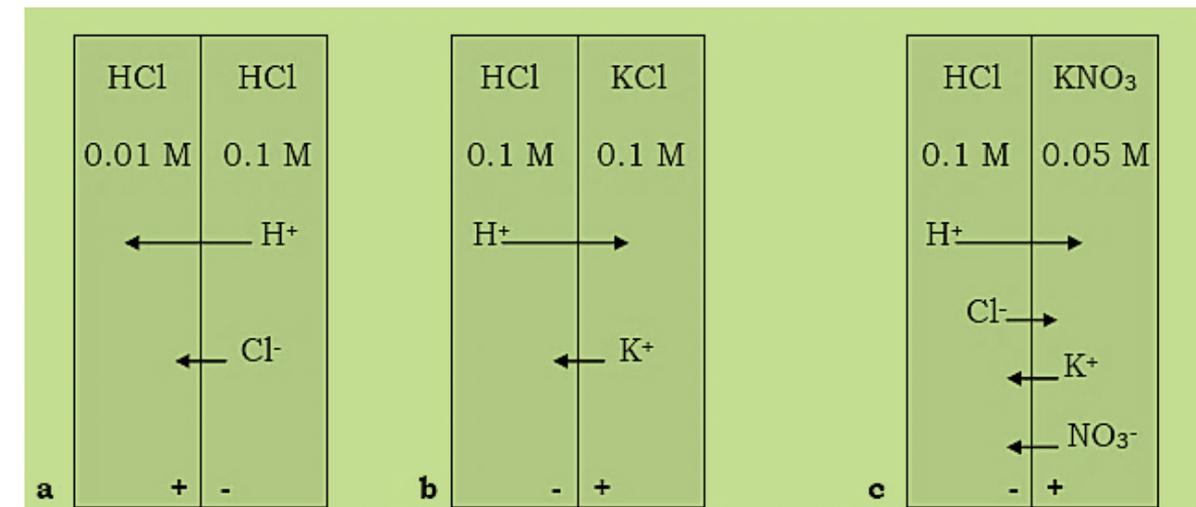
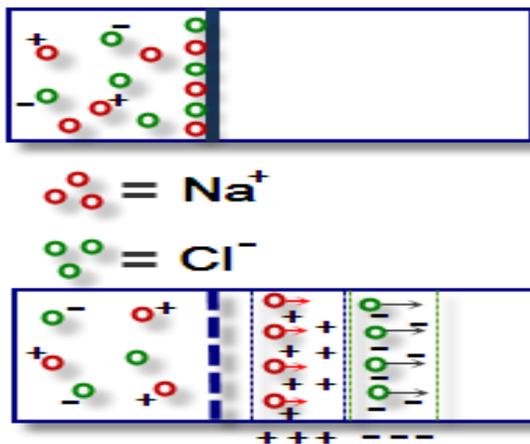
El fenómeno **difusional migratorio** es importante ya que explica lo que sucede cuando dos electrolitos diferentes se ponen en contacto.

El sistema consiste en dos disoluciones homogéneas en todos los puntos y una región de transición en sus contactos donde ocurre el proceso de transporte de masa entre los iones.

Esta región posee un espesor dado (**interfase iónica electrificada**) a lo largo del cual en una coordenada  $x$  tiene lugar el proceso de transporte.

Lingane ha clasificado las uniones líquidas en :

- 1. Dos disoluciones del mismo electrolito, diferente concentración
- 2. Dos disoluciones diferente electrolito, igual concentración
- 3. Dos disoluciones de diferente electrolito, diferente



## Clasificación de Lingane

En los tres casos se produce difusión según el gradiente de sus potenciales químicos, y luego por la nueva separación de cargas ocurre un «retardo» por el nuevo campo eléctrico creado. La diferencia de sus coeficientes de difusión y movilidades termina gobernando el proceso que define el **potencial de unión líquida**.

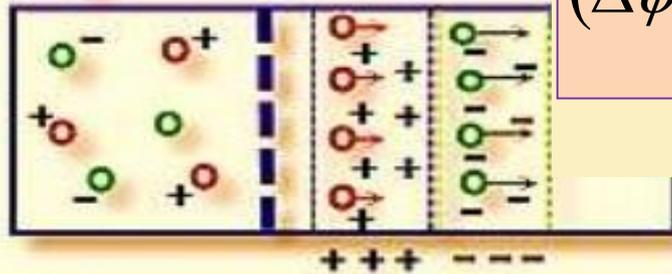
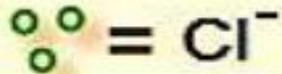
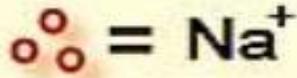
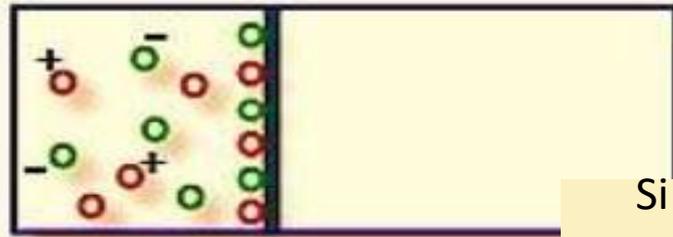
En el **caso a** gobierna el proceso el gradiente de concentración del que difunde más rápido, o sea el protón. En este caso, vamos a necesitar para calcular las ecuaciones de difusión que veremos en el próximo teórico.

En el **caso b** se observará un flujo difusional en principio gobernado por el ion que difunde más rápidamente, o sea el protón. Esto determinará una separación de cargas y como consecuencia la creación de un campo eléctrico, que comenzará a frenar la migración del ión que se mueve originalmente.

El resultado es una tendencia a compensar las diferencias de velocidades de transporte, por un **proceso mixto difusional-migratorio**, hasta lograr un estado estacionario en el que los iones se mueven a la misma velocidad.

En el **caso c** vuelve a gobernar el ión que difunde más rápido.

# Calculo del potencial de unión líquida, UL



Se mide la Unión Líquida y la celda

$$E_{\text{observado}} = E_{\text{celda}} + E_{\text{unión líquida}} \quad (\Delta\phi)_{ul}$$

Si la movilidad de cada ión es similar, la UL se calcula como el cociente de actividades entre la fase concentrada y la diluida

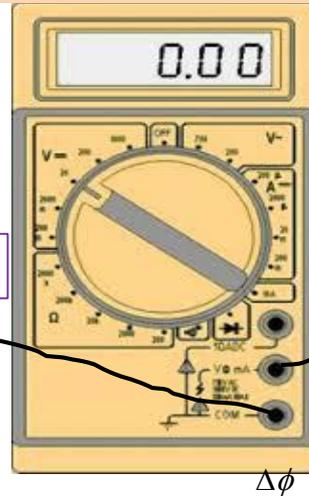
$$(\Delta\phi)_{ul} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{conc}}}{a_{\text{dil}}}\right)$$

Si ambos iones se movilizan en forma diferente, esto es  $u_{\text{Na}^+}$  es diferente de  $u_{\text{Cl}^-}$  debemos considerarlo en el valor del potencial. En este caso no es importante la diferencia, pero si tuviéramos protón u oxhidrilo si debemos de incluir ese término.

$$(\Delta\phi)_{ul} = \frac{RT}{F} \left[ \left( \frac{u_j}{|Z_j|(u_j + u_i)} \right) \ln\left(\frac{a_j^{\text{conc}}}{a_j^{\text{dil}}}\right) + \left( \frac{u_i}{|Z_i|(u_j + u_i)} \right) \ln\left(\frac{a_i^{\text{conc}}}{a_i^{\text{dil}}}\right) \right]$$

# Medida del POTENCIAL DE UNION LIQUIDA.

Voltímetro de alta impedancia



Electrodo de Referencia I



Electrodo de Referencia II

