

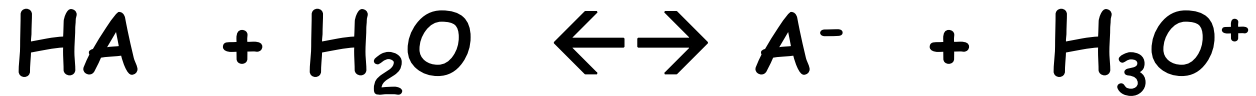
DETERMINACIÓN  
CONDUCTIMÉTRICA DE LA  
CONSTANTE DE IONIZACIÓN  
DE UN ELECTROLITO DÉBIL  
(ÁCIDO ACÉTICO)

¿Cuál es el objetivo de la experiencia?

Determinación conductimétrica de la **constante** de disociación de un ácido débil (HAc)

Calibrado de un conductímetro

¿Porqué se utiliza esta técnica?



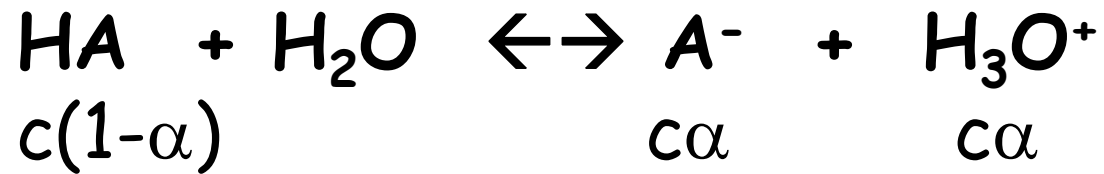
$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \frac{\gamma_- \gamma_+}{\gamma_{\text{HAc}}} = K' \gamma_{\pm}^2$$

$a$  = actividad

$$\gamma_{\text{HAc}} = 1$$

$\gamma_{\pm}$  = coeficiente de actividad iónico medio

¿Cómo está relacionada la concentración de los iones con la conductividad de la disolución?



$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2 = K' \gamma_{\pm}^2$$

$c$  = concentración

$\alpha$  = grado de disociación

$\gamma_{\pm}$  = coeficiente de actividad iónico medio

¿Cómo está relacionado el grado de disociación con la conductividad de la disolución?

## Ecuación de Arrhenius

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

$\Lambda$  = conductividad molar del electrolito a una concentración dada

$\Lambda_0$  = conductividad molar del electrolito a dilución infinita

¿Existe otra aproximación mejor a la ecuación de Arrhenius?

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e}$$

$\Lambda_e$  = conductividad del electrolito débil a una concentración dada comportándose como fuerte totalmente disociado.

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - k\sqrt{c\alpha}$$

Ley de Kohlrausch

$$k = a + b \Lambda_0$$

Coefficiente límite de Onsager

The diagram shows the equation  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 - k\sqrt{c\alpha}}$  enclosed in a black rectangular box. The Greek letter  $\alpha$  on the left side of the equation is circled in red. A red arrow starts from this circled  $\alpha$  and points to the  $\alpha$  inside the square root in the denominator. Another red arrow starts from the  $\alpha$  inside the square root and points back to the circled  $\alpha$  on the left, forming a loop that illustrates the iterative nature of solving for  $\alpha$ .

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2$$

¿Cómo se determina el coeficiente de actividad iónico medio?

Ley límite de Debye-Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = A' z_+ z_- \sqrt{I}$$

$z$  = carga de los iones = 1 (para el HAc)

$A'$  = constante de Debye Huckel

$I$  = fuerza iónica

$$\log \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{I}$$

Fuerza iónica:  $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|^2$

¿A qué disoluciones es aplicable la ley límite de Debye Huckel?

$$c_i = \rho_1 m_i \sim m_i$$

¿Cuánto vale la fuerza iónica para una disolución de ácido acético?

$$I = \frac{1}{2} (c\alpha + c\alpha) = c\alpha$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{c\alpha}$$



## ¿Cómo calculamos A'?

$$A' = \frac{\sqrt{2\pi N_{AP1}}}{2,303} \times \sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon k_B T}\right)^3}$$

## ¿Qué necesitamos para determinar A'?

N = número de Avogadro

$\rho$  = densidad

e = carga de electrón

$k_B$  = constante de Boltzman

T = Temperatura

$\varepsilon$  = Constante dieléctrica del medio =  $\varepsilon_r \varepsilon_0$

**¡OJO  
UNIDADES!**

Sabemos qué necesitamos para determinar  
la constante de disociación del ácido acético  
¿Cómo vamos a determinar estos parámetros?

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2$$

$c$  → Valorando la disolución de HAc

$\alpha$  → A partir de la conductividad

$\gamma_{\pm}$  → Conociendo  $c$  y  $\alpha$

# VALORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE HAc

¿Con qué valoramos el HAc?



¿Cómo será el pH en el punto de equivalencia?

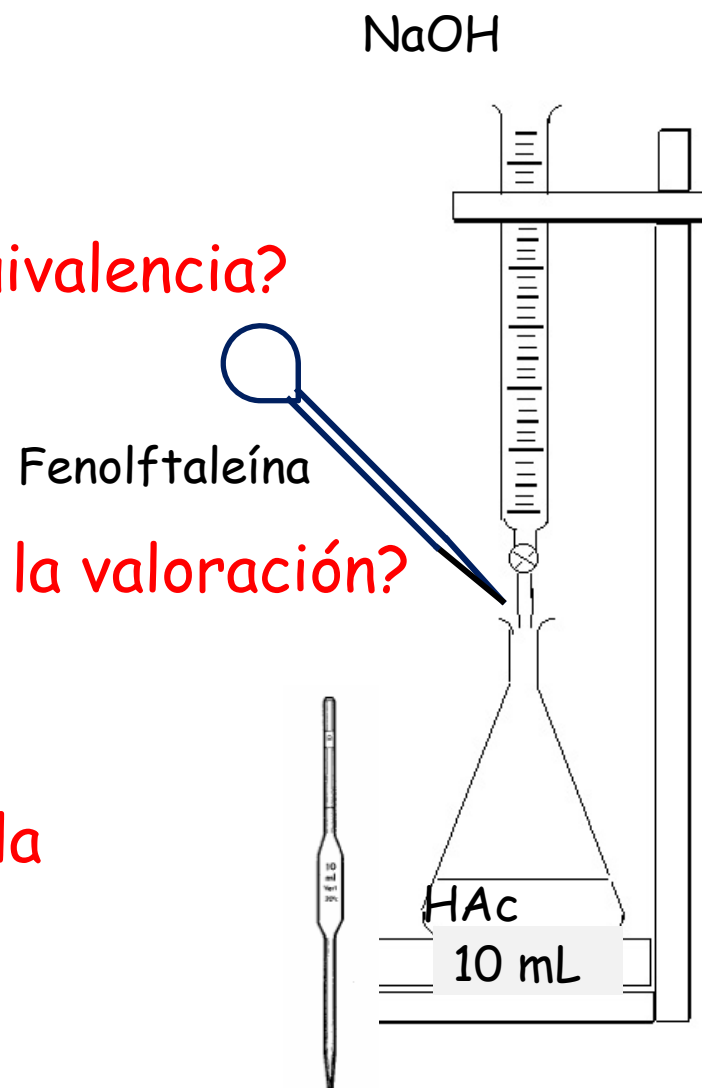
¿Qué indicador utilizamos?

¿Qué volumen de HAc utilizamos en la valoración?

¿Cómo mediremos este volumen?

¿Qué volumen de sosa se gastará en la valoración?

¿Cuántas valoraciones hacemos?

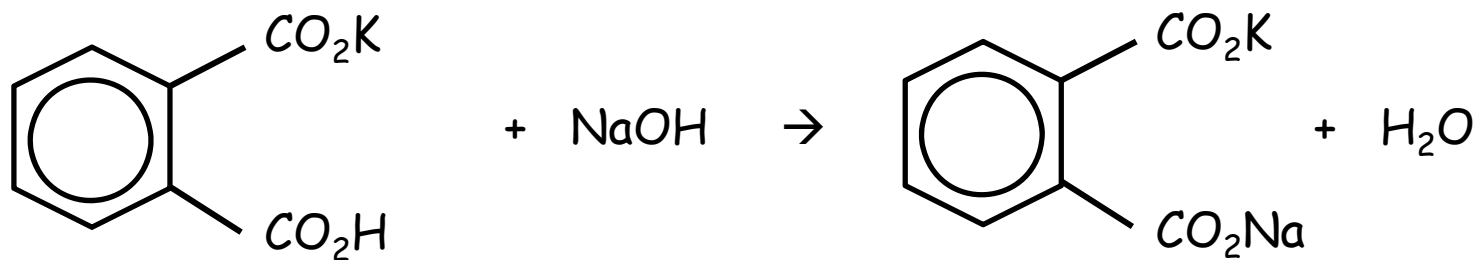


¿Cómo calculamos la concentración de ácido acético

$$[\text{HAc}] = \frac{[\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}}}$$

¿Podemos conocer la concentración de sosa a partir de la masa de sosa utilizada en preparar la disolución?

### VALORACIÓN DE NaOH CON FTALATO ÁCIDO DE POTÁSIO



( $M_r = 204,23 \text{ g/mol}$ )

# VALORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE NaOH

¿Qué masa de HFt utilizamos en la valoración?  
Supongamos que queremos gastar 20 mL de NaOH?

$$[\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{HFt}}}{M_r}$$

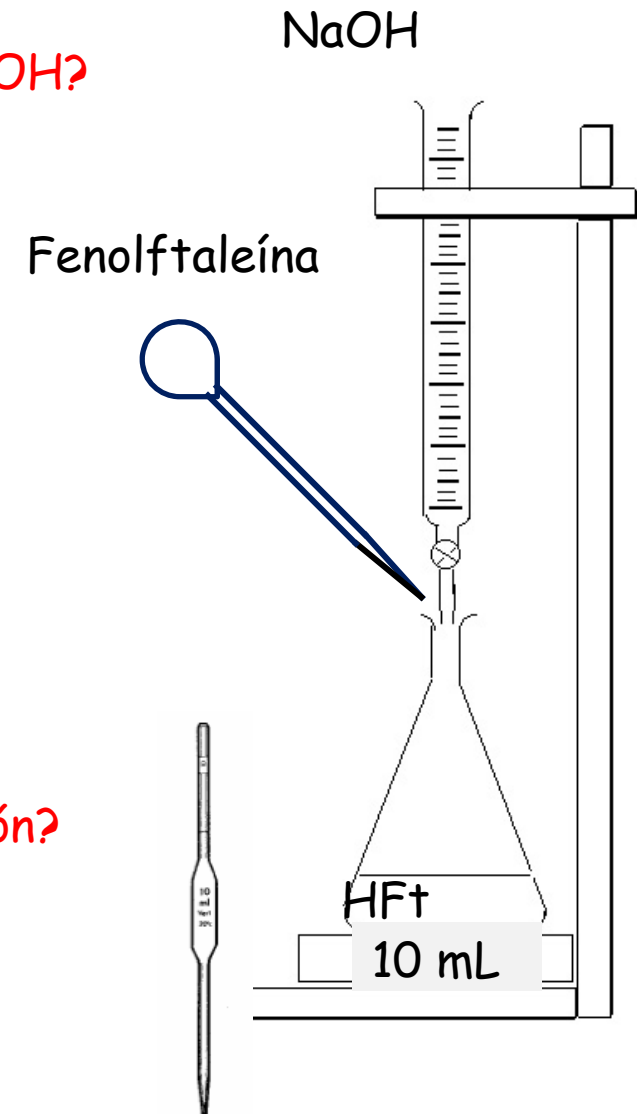
¿Qué volumen de agua utilizaremos para disolver el ftalato?

¿Cómo será el pH en el punto de equivalencia?

¿Qué indicador utilizamos?

¿Qué volumen de sosa se gastará en la valoración?

¿Cuántas valoraciones hacemos?



Remedios González Luque

Antes de valorar las disoluciones tenemos que prepararlas

¿Qué volumen de ácido acético necesitamos para preparar 250 mL de ácido acético aproximadamente 0,1 M ( $d=0,997$  g/mL;  $M_r=60,05$  g/mol)?

**Determina el volumen de acético**

¿Qué NaOH necesitamos para preparar 250 mL de disolución aproximadamente 0.1 M?

**Determina la masa de sosa**

# Medida de conductividades

Preparar las disoluciones de acético:

0,05; 0,02; 0,01; 0,005 y 0,001 M.

¿Qué volumen de HAc 0.1 M debemos utilizar para preparar 100 mL de estas disoluciones?

$$(V_{\text{HAc}})_{o,i} = \frac{[\text{HAc}]_i \cdot 100 \text{ mL}}{[\text{HAc}]_o}$$

# Medida de conductividades

La conductividad depende de la temperatura. ¿Debemos medir la conductividad en un baño termostático?

¿Debemos calibrar el conductímetro?



$$\kappa = L \left( \frac{I}{A} \right) = Lk$$

¿Cómo se calibra el conductímetro?



# Medida de conductividades

Medir la conductividad de disoluciones de acético : 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 y 0,001 M.

¿De que disolución medimos primero la conductividad ?

¿La conductividad que medimos es debida solo al ácido acético?

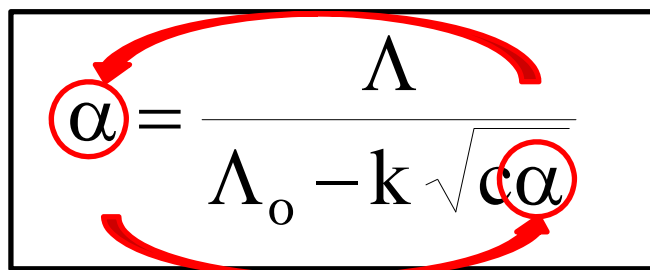
$$\kappa_{\text{disolución}} = \kappa_{\text{HAc}} + \kappa_{\text{disolvente}}$$

¿Medimos primero la conductividad de las disoluciones o del disolvente?

Una vez medidas las conductividades ¿Podemos calcular  $\alpha$ ?

$$\kappa_{\text{HAc}} = \kappa_{\text{disolución}} - \kappa_{\text{disolvente}}$$

$$\Lambda(\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{1000 \kappa(\text{S cm}^{-1})}{c(\text{mol/L})}$$



The diagram shows the equation  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 - k \sqrt{c\alpha}}$  enclosed in a black rectangular box. The Greek letter  $\alpha$  on the left side of the equation is circled in red. The  $\alpha$  inside the square root in the denominator is also circled in red. Two red curved arrows originate from the circled  $\alpha$  in the denominator: one points to the  $\alpha$  in the numerator, and the other points to the  $\alpha$  in the denominator, illustrating a recursive relationship.

¿Qué valor de  $\alpha$  tomamos como punto de partida?

$$\alpha_0 = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

$$\alpha_0 \longrightarrow \alpha_1 \longrightarrow \alpha_2 \dots (\alpha_{n-1} = \alpha_n)$$

Una vez calculado  $\alpha$  ¿podemos calcular  $K_a$ ?

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2$$

c Hemos valorado el HAc

$\alpha$  Lo hemos calculado por un procedimiento iterativo

$\gamma_{\pm}$  ( $\log \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{c\alpha}$ )  $A'$  se calcula.

# Valoración conductimétrica

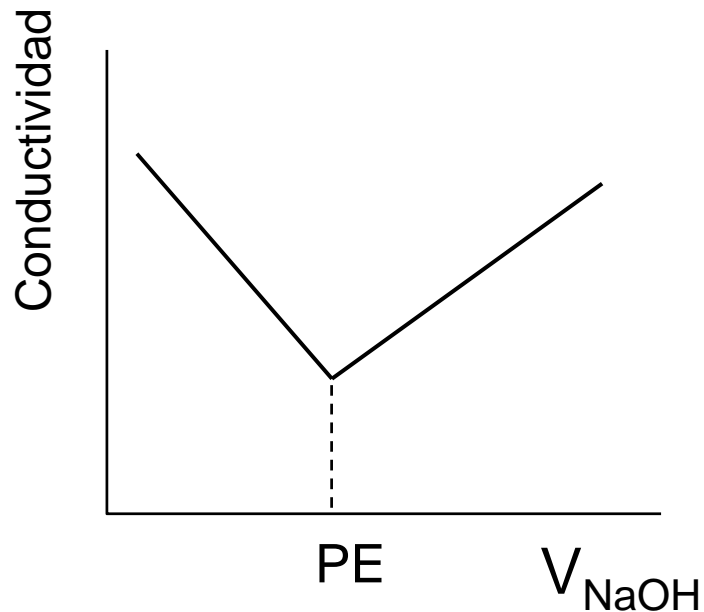
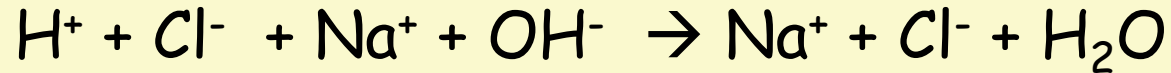
Además de utilizar la conductimetría para:

- Determinar una constante de equilibrio
- Determinar la ley de velocidad

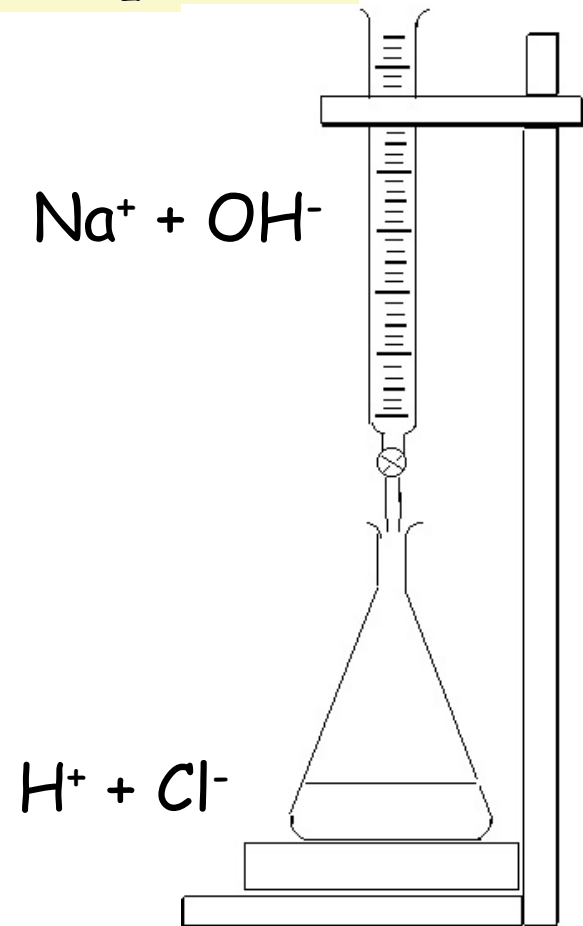
vamos a utilizar esta técnica para realizar una valoración conductimétrica.

¿Cómo cambia la conductividad al añadir el valorante?

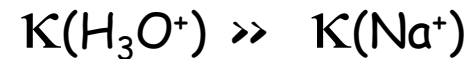
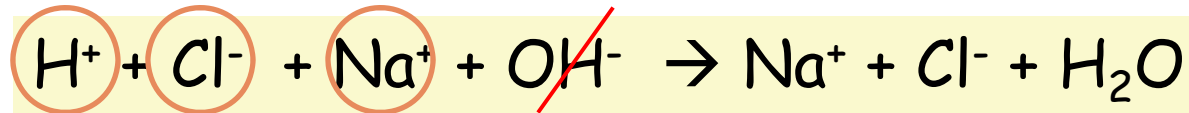
## Valoración conductimétrica de HCl con NaOH



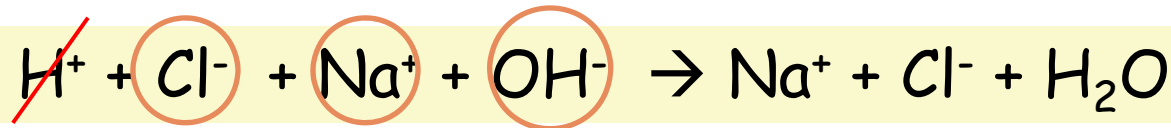
¿Porqué disminuye la conductividad antes del punto de equivalencia?  
¿Porqué aumenta la conductividad después del punto de equivalencia?



## ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA



## DESPUES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA



¿Qué sucederá en la valoración del HAc?