

FACULTAD DE CIENCIAS
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL

Conductimetría

1. Introducción

En la naturaleza existen varios casos donde los organismos vivos sacan ventaja del comportamiento que posee la conducción iónica en relación a parámetros tales como la concentración. Por ejemplo, la conducción nerviosa se basa en la variación de conductividad interna y externa de la membrana del axón con respecto a concentraciones diferentes de K^+ , Na^+ y Cl^- , generando un potencial de membrana. Este proceso se basa en la propiedad de conducir la corriente que poseen las disoluciones electrolíticas, las cuales conforman la base de la *iónica*, temática a abordar en este práctico.

2. Introducción específica

El transporte de la corriente eléctrica a través de conductores metálicos es realizado por el movimiento de los electrones del metal, bajo la acción de una diferencia de potencial aplicada. En este caso, por tratarse de un solo tipo de transportador (electrones), puede considerarse al *conductor electrónico* como homogéneo, y para él es válida la Ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde R es la resistencia del conductor (en *Ohm* [Ω]), V es la diferencia de potencial aplicada (en voltios [V]) e I es la intensidad de corriente que circula a través del conductor (en amperios [A]).

En el caso de las disoluciones electrolíticas, la corriente es transportada por los iones de la disolución, los cuales se mueven en distintos sentidos (de acuerdo con el signo de su carga) bajo la acción del campo eléctrico producido por la diferencia de potencial aplicada. En este caso, el *conductor iónico* también puede considerarse como homogéneo (siempre y cuando no existan fuerzas mecánicas o viscosas aplicadas), y al igual que el conductor electrónico, seguirá la Ley de Ohm (Ec. 1).

Esta propiedad de conducir la corriente que poseen las disoluciones electrolíticas es la base de la *Iónica*, una de las áreas del conocimiento dentro de la Electroquímica, y una de las primeras en desarrollarse.

3. Resistencia, conductancia y conductividad

En ausencia de un campo eléctrico, los iones que constituyen un conductor iónico se encuentran en un constante movimiento al azar, de manera que la distancia efectiva recorrida por los iones en su conjunto es nula. Este movimiento se origina por acción de fuerzas térmicas y de convección. Ahora bien, cuando se somete a dichos iones a la acción de un campo eléctrico, los mismos se moverán, en un sentido u otro, de acuerdo con su carga, fenómeno que se conoce como *migración iónica*.

En estas condiciones, se puede considerar a la disolución como un conductor, que obedece a la Ley de Ohm. Consideremos la representación de una porción disolución (Figura 1) en la que la resistencia R correspondiente vendrá dada por:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde ρ es la resistividad (en [ohm.cm]) de la disolución, l es la longitud (-distancia entre los planos considerados - en [cm]) del conductor y A es el área de sección transversal (en [cm]²) del conductor.

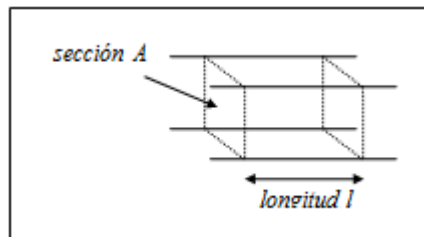


Figura 1 - Porción de disolución.

La magnitud recíproca de la resistencia es la **conductancia electrolítica (G)**

$$G = \frac{1}{R} \quad (\text{Ec. 3})$$

cuya unidad es el Siemens [S]¹. Combinando las ecuaciones 2 y 3 se obtiene:

$$G = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = \chi \frac{A}{l} \quad (\text{Ec. 4})$$

¹ En algunos textos, la unidad de conductancia aparece como ohm⁻¹ o mho, las cuales son equivalentes al Siemens.

donde χ es la **conductividad de la disolución** (en $[S.cm^{-1}]$), definida como la inversa de la resistividad.

De acuerdo con la Ec. 4, la conductividad de una disolución es la conductancia de la misma encerrada en un cubo de 1 cm^3 ($l=1\text{cm}$, $A=1\text{cm}^2$).

3.1. Conductancia molar y equivalente

La conductividad es una propiedad que mide la facilidad con que los portadores de carga migran bajo la acción de un campo eléctrico. Para el caso de un conductor iónico, son los cationes y aniones de la solución los que intervienen en el transporte de la corriente y por lo tanto, el valor de la conductividad dependerá del número de iones presentes. Para normalizar la medida de la conductancia, se introduce la magnitud **conductancia molar** (Λ), definida como:

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \quad (\text{Ec. 5})$$

donde C es la concentración molar (en $[\text{mol.cm}^{-3}]$) del electrolito totalmente ionizado.

Un análisis dimensional de la Ec. 5 revela que:

$$[\chi] = S.cm^{-1} [C] = \text{mol.L}^{-1}$$

por lo que se deben hacer compatibles las unidades de χ y C . Para ello tendremos en cuenta que 1 L equivale a 1000 cm^3 , por lo que las unidades para C se pueden expresar como: $[C] = 10^{-3}\text{ mol.cm}^{-3}$. Es decir, cuando C se expresa en mol.L^{-1} , se debe multiplicar por el factor 10^{-3} para pasarlo a mol.cm^{-3} . De esta manera, las unidades para Λ serán: $[\Lambda] = S.cm^2.mol^{-1}$

Por lo tanto, si se utilizan las unidades de mol.L^{-1} para C y $S.cm^{-1}$ para χ , la ecuación para Λ que se deberá usar es:

$$\Lambda = 1000 \frac{\chi}{C} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde el factor 1000 da cuenta del cambio de unidades de L (dm^3) a cm^3 .

Debido a que algunos iones poseen carga múltiple, la cantidad de corriente que pueden transportar (para un tamaño iónico dado) es mayor. Nuevamente, con el fin de normalizar la medida, se introduce la magnitud **conductancia equivalente** (Λ_{eq}), que considera a todos los iones como monocargados, lo que permite la comparación de sus valores. Debemos recordar que en el área de la *Iónica*, el concepto de

Práctica 2 - Conductimetría

equivalente se refiere exclusivamente a la carga de la especie considerada, y no toma en cuenta la reacción en la que podría tomar parte el ión. Aquí solamente interesa el transporte iónico, y no las reacciones químicas o electroquímicas. Definimos como Λ_{eq} a la conductancia de un electrolito de concentración 1 eq. para un volumen de 1 L.

La relación entre Λ_{eq} y Λ es:

$$\Lambda_{eq} = \frac{\Lambda}{z} \quad (\text{Ec. 7})$$

donde z representa la carga de la especie considerada (Tabla 1).

Tabla 1 - Conductancias equivalentes a dilución infinita ([S.cm².eq⁻¹]) a 18°C.

Electrolito	$\Lambda_{0,eq}$
KCl	150,0
KNO ₃	126,3
NaCl	108,9
NaNO ₃	105,2
K ₂ SO ₄	133,0
Na ₂ SO ₄	114,9
KCl	150,0

3.2. Variación de la conductividad con la concentración

La conductancia depende de la concentración del electrolito. Sería independiente de la misma si la conductividad fuese directamente proporcional a la concentración, pero esto no es así debido a que la interacción entre los iones es disociativa a concentraciones bajas y asociativa a concentraciones altas.

En la Figura 2 se muestra la variación de la conductividad con la concentración para distintos electrolitos. El comportamiento general es el mismo para todos los electrolitos. Existe un aumento inicial de la conductividad a medida que aumenta la concentración hasta un valor máximo, lo que se explica por existir un mayor número de iones dispuestos para la conducción.

Práctica 2 - Conductimetría

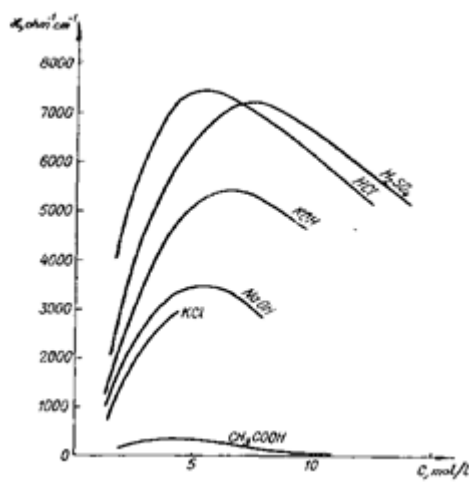


Figura 2 - Variación de la conductividad (χ) con la concentración para distintos electrolitos (adaptado de Burmistrova et al.)

A partir de un determinado valor de concentración, la conductividad comienza a disminuir, debido a que las interacciones asociativas entre los iones dificultan la conducción de la corriente. En algunos de ellos, por ejemplo en el KCl, esta situación no existe pues la solubilidad del compuesto no lo permite.

3.3. Variación de la conductancia con la concentración: Ley de Kohlrausch

Las medidas realizadas por F.W. Kohlrausch en 1894² de conductancia molar para diferentes electrolitos mostraron dos tipos de comportamiento. Los mismos se ejemplifican en la Figura 3.

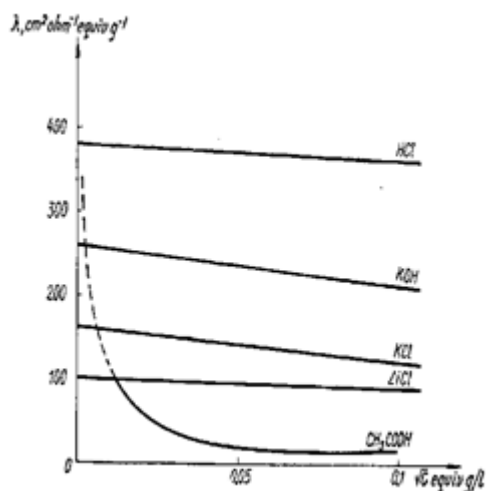


Figura 3 - Variación de la conductancia molar (Λ) con la raíz de la concentración (adaptado de Burmistrova et al.)

² F.W. Kohlrausch, Z. Phys. Chem. **14**, 317 (1894)

Práctica 2 - Conductimetría

Por un lado, los electrolitos verdaderos, como el KCl, el HCl, etc., muestran una disminución lineal de la conductancia molar con la raíz cuadrada de la concentración. Por otro lado, los electrolitos potenciales, como el ácido acético, sulfato de níquel, el agua, etc., muestran valores máximos de conductancia molar cuando $C \rightarrow 0$ (dilución infinita), pero disminuyen rápidamente a valores bajos cuando aumenta la concentración.

Existe cierta relatividad en la denominación *verdadero* y *potencial*, con los términos *fuertes* y *débiles*, respectivamente. Sin embargo, la ionización depende fuertemente de la naturaleza del disolvente y de la temperatura.

Los electrolitos verdaderos son sustancias que están completamente ionizadas en disolución, por lo que la concentración de iones dispuestos para la conducción es proporcional a la concentración del electrolito.

Para los electrolitos verdaderos, Kohlrausch demostró que:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C} \quad (\text{Ley de Kohlrausch}) \quad (\text{Ec. 8})$$

donde Λ_0 es la **conductancia molar límite** (correspondiente a la ordenada en el origen de la recta de la Figura 3) y A es un coeficiente (correspondiente a la pendiente de la gráfica de la Figura 3) que depende de la naturaleza del electrolito, del disolvente y de la temperatura.

La pronunciada dependencia entre la conductancia molar y la concentración para los electrolitos débiles se debe al desplazamiento del equilibrio:



hacia la derecha cuando $C \rightarrow 0$. La conductividad depende del número de iones presentes en disolución y, por ende, del grado de disociación α del electrolito.

3.4. Ley de la migración independiente de los iones

Kohlrausch también demostró que Λ_0 , para cualquier electrolito, se puede expresar como la suma de las contribuciones de las conductancias iónicas de cada una de las especies constituyentes. Llamando λ_+ y λ_- a las conductancias molares de los cationes y los aniones respectivamente, la expresión matemática de la **Ley de las Migraciones Independientes de los Iones** es:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_{0,+} + \nu_- \lambda_{0,-} \quad (\text{Ec. 9})$$

Práctica 2 - Conductimetría

donde ν es el coeficiente estequiométrico del ion en la sal y donde $\lambda_{0,i}$ es la conductancia molar a dilución infinita del ion, definida como:

$$\lambda_{0,i} = |Z_i| F u_i \quad (\text{Ec. 10})$$

donde $|Z_i|$ es el valor absoluto del número de oxidación del ion, multiplicado por la constante de Faraday y por la movilidad del ion u_i . Los valores de $\lambda_{0,+}$ y $\lambda_{0,-}$ para algunos iones se encuentran tabulados en la Tabla 2.

Tabla 2 - Conductancias molares a dilución infinita (λ , S.cm².mol⁻¹) para distintos iones a 25°C.

Catión	$\lambda_{0,+}$ (S.cm ² .mol ⁻¹)	Anión	$\lambda_{0,-}$ (S.cm ² .mol ⁻¹)
H ⁺	349.6	OH ⁻	199.1
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.4
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.1
Zn ²⁺	105.6	SO ₄ ⁻²	160.0
Mg ²⁺	106.1	Ac ⁻	40.9
NH ₄ ⁺	73.4	Fe(CN) ₆ ⁻⁴	442.3
Ba ²⁺	127.2	I ⁻	76.8

La conductancia de una mezcla, de acuerdo con la **Ley de las Migraciones Independientes de los iones** puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$G = \frac{1}{k} \sum C_i \lambda_{0,i} \quad (\text{Ec. 11})$$

donde k es la constante de la celda y C_i y $\lambda_{0,i}$ representan la concentración y la conductancia molar de las especies iónicas respectivamente. Nótese que este cálculo es posible dado que la conductancia es una propiedad aditiva.

4. Medida de la conductancia

4.1. Celdas

Las celdas pueden tener diferentes configuraciones físicas dependiendo de las necesidades de la medida, que pueden incluir consideraciones acerca de su volumen o espacio (Figura 4).

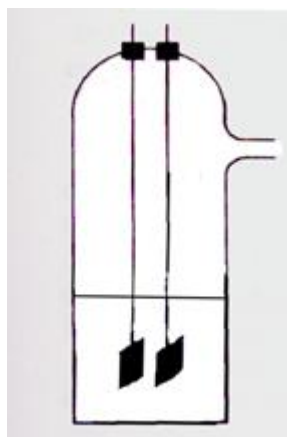


Figura 4 - Esquema de una celda de conductividad.

La mayoría de las celdas se construyen con dos chapas de Pt fijadas al vidrio de la misma, en campana para evitar cambios en la geometría de la misma. Las chapas de Pt son recubiertas de Pt finamente dividido, para evitar la polarización (reacciones netas en los electrodos) y la corrosión de los mismos. La campana de vidrio funciona de manera de evitar el movimiento brusco del electrolito (debido a una mala operación) y falsear la medida realizada.

El valor de constante k de la celda caracteriza a la misma. Las celdas con valores de constante en el entorno de 1 cm^{-1} usualmente poseen electrodos pequeños y espaciados, mientras que las celdas con valores de constante en el entorno de 0.1 cm^{-1} poseen electrodos grandes y poco espaciados.

Como k es un factor que refleja una configuración física particular de la celda, el valor observado de la conductancia debe ser multiplicado por el valor determinado de la constante de la celda para obtener la conductividad. Por ejemplo, para una lectura de conductancia de $200 \mu\text{S}$ usando una celda de constante 0.1 cm^{-1} , el valor de conductividad será de $200 \times 0.1 = 20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.2. Determinación de la constante de celda

En teoría, una celda de conductividad de valor $k = 1 \text{ cm}^{-1}$ estaría formada por dos electrodos de 1 cm^2 de superficie, separados una distancia de 1 cm . Sin embargo, el valor de la constante de la celda no queda determinado exclusivamente por los valores de l y A , ya que la superficie de los electrodos no es perfectamente lisa. Así, solamente una superficie de platino pulida a espejo posee un área real prácticamente igual a la geométrica. Sin embargo, una superficie de platino rugoso (platino platinado o negro de platino) posee un área real 100 o 1000 veces mayor que la geométrica. Como esto no se conoce *a priori*, lo que se hace es determinar la constante de la celda utilizando una disolución de conductividad conocida.

Entre ambos electrodos se establece un campo eléctrico homogéneo (Figura 5) que provoca el movimiento de los iones de acuerdo con sus cargas. Pero en los bordes de los electrodos, las líneas de

Práctica 2 - Conductimetría

campo eléctrico no son perpendiculares a la superficie del electrodo, lo que implica una mayor área efectiva, en una cantidad ΔA .

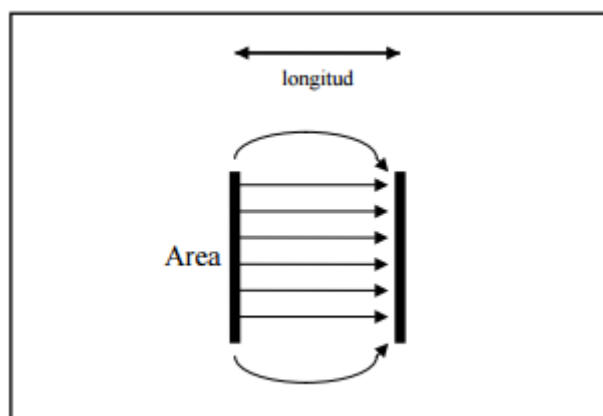


Figura 5 - Líneas de campo eléctrico entre electrodos paralelos

De esta manera, la constante de la celda vendrá dada por:

$$k = \frac{l}{A + \Delta A} \quad (\text{Ec. 12})$$

Como normalmente no es posible medir el aumento del área debido a los efectos de borde, el valor de k no puede ser determinado teóricamente.

Para poder determinar experimentalmente (*calibrar*) el valor de k se mide la conductancia de una disolución patrón de conductividad conocida.

El valor de k entonces vendrá dado por:

$$k = \frac{\chi}{G} \quad (\text{Ec. 13})$$

Para la calibración se usan disoluciones de KCl en agua ultrapura de concentración exactamente conocida, cuyos valores de conductividad se encuentran tabulados (Tabla 3).

Tabla 3 - Conductividades de disoluciones de KCl a 25°C

[KCl] (g/L)	Conductividad (S.cm ⁻¹)
0,74526	0,0012205
7,4191	0,012856

71,135	0,11134
--------	---------

4.3. Influencia de la temperatura en la conductividad

La conductividad de una disolución a una concentración electrolítica determinada cambia con la temperatura. La relación entre el cambio en la conductividad en función de la temperatura se describe en términos del *coeficiente de temperatura* para la disolución. Estos coeficientes de temperatura varían con la naturaleza y concentración del electrolito, como se deduce de la Tabla 4.

Tabla 4 - Coeficientes de temperatura entre 25 y 50 °C (% de cambio de conductividad por °C).

Disolución	% cambio / °C
agua ultrapura	4,55
KCl	2,01
NaCl	2,12
5% NaOH	1,70
NH ₄ Cl diluído	1,88
10% HCl	1,32
5% H ₂ SO ₄	0,96
98% H ₂ SO ₄	2,84

Usualmente, los conductímetros tienen la capacidad de compensar electrónicamente las medidas por los cambios de temperatura. Esta compensación puede realizarse manualmente o estar fija en un valor usual (p.ej. 2.1%), dependiendo del equipo. Por definición, un valor de conductividad compensado por cambio de temperatura es la conductividad que tendría la disolución a la temperatura de referencia (que puede ser distinta de la temperatura de trabajo).

5. Aplicaciones de las medidas conductimétricas

Como se comentó previamente, las medidas conductimétricas rara vez se utilizan para medir la concentración de un determinado electrolito. Por el contrario, resultan útiles para medir la concentración total de electrolitos.

5.1. Determinación de la salinidad del agua de mar

La salinidad total es una medida del contenido total de sales disueltas en una disolución y es de particular importancia su determinación en el agua de mar. La salinidad del agua de mar es debida, entre otros

Práctica 2 - Conductimetría

electrolitos, al NaCl, KCl y MgCl₂ y su contenido total es determinante de procesos biológicos tan diversos como el desove y la migración de los peces.

La medida de salinidad se realiza en una escala basada en una disolución de KCl. Así, un valor de salinidad de 35 ‰ a 15 °C es equivalente a la conductividad de una disolución de KCl conteniendo 32.4356 g de KCl en 1 kg de disolución.

Los rangos de valores de conductividad para distintos tipos de aguas son: Agua Pirodestilada menos de 5 μS cm⁻¹, Agua Desionizada menos de 10 μS cm⁻¹, Agua Desmineralizada de 1 a 100 μS cm⁻¹, Agua Potable de 100 μS cm⁻¹ a 1 mS cm⁻¹, Agua Superficial de 100 μS cm⁻¹ a 10 mS cm⁻¹, Agua de Mar de 1 a 100 mS cm⁻¹, Aguas Industriales de 5 a 500 mS cm⁻¹.

5.2. Control de la pureza del agua

El agua corriente suministrada por las cañerías posee un contenido de electrolitos que no es adecuado para su uso en los laboratorios. Esta agua puede ser purificada por destilación, intercambio iónico o por métodos combinados de intercambiadores y membranas para ósmosis inversa. Se puede medir el grado de purificación alcanzado midiendo la conductividad total del agua producida. Los equipos que purifican el agua a un nivel de 10⁻⁹ M tienen incorporado un sistema de medición continua de la conductividad.

El agua comúnmente utilizada en Electroquímica es de calidad ultrapura, en la que la resistividad debe de alcanzar un valor mayor que 18 MΩ cm. La misma se consigue luego de realizar una triple destilación, seguida de intercambiadores catiónico y aniónico y ósmosis inversa. La resultante debe fluir por filtros de carbón activado y de membrana de acetato de celulosa de 0,33 μm de diámetro.

5.3. Determinación de la solubilidad y el kps de sales insolubles

Supongamos que queremos determinar la solubilidad (S) y el Kps (constante del producto de solubilidad) de la sal insoluble MA en agua a 25 °C. El equilibrio de solubilidad de dicha sal puede escribirse como:



La solubilidad vendrá dada por la concentración de los iones M⁺ y A⁻ en disolución, la que, por tratarse de sales insolubles, es muy pequeña. A partir de la Ec. 6, y considerando C_{ión} = S, se obtiene:

$$C_{ión} = S = 1000 \frac{\chi_{ión}}{\Lambda} \quad (\text{Ec. 14})$$

Dado que $\chi_{ión}$ puede expresarse en función de las conductividades de la disolución y el agua, finalmente se llega a:

$$S = 1000 \frac{(\chi_{sol} - \chi_{agua})}{\Lambda} \quad (\text{Ec. 15})$$

Como la disolución es muy diluida en sus iones, la conductancia molar puede ser sustituida por su valor a dilución infinita.

$$S = 1000 \frac{(\chi_{sol} - \chi_{agua})}{\Lambda_0} = 1000 \frac{(\chi_{sol} - \chi_{agua})}{\sum \lambda_{0,i}} \quad (\text{Ec. 16})$$

En resumen, midiendo las conductividades de la disolución de una sal insoluble y la del agua en que se preparó dicha solución, y conociendo los valores tabulados de las conductancias iónicas a dilución infinita, se puede calcular la solubilidad de una sal insoluble.

A partir de la Ec. 15 y recordando que, para una sal insoluble del tipo MA, el Kps viene dado por:

$$K_{ps} = S^2 \quad (\text{Ec. 17})$$

se puede demostrar sencillamente que:

$$K_{ps} = \left(1000 \frac{(\chi_{sol} - \chi_{agua})}{\Lambda} \right)^2 \quad (\text{Ec. 18})$$

5.4. Determinación de la constante de disociación de ácidos débiles

El ácido acético (HAc), como otros ácidos orgánicos, no se disocia completamente en disoluciones acuosas, por lo que es considerado un electrolito potencial. Por este motivo, no sigue la Ley de Kohlrausch, y por lo tanto, su conductancia molar a dilución infinita (Λ_0) no puede ser determinada por extrapolación en una gráfica Λ vs. \sqrt{C} como con los electrolitos verdaderos.

Basándonos en la Ley de las Migraciones Independientes, el valor de Λ_0 puede ser calculado a partir de los valores de las conductancias molares iónicas a dilución infinita.

$$\Lambda_{0,HAc} = \lambda_{0,H^+} + \lambda_{0,Ac^-} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde los valores correspondientes a los iones se encuentran tabulados a diferentes temperaturas.

Otra forma de calcular el valor de Λ_0 para el HAc es por combinación lineal de los Λ_0 de algunos electrolitos fuertes elegidos adecuadamente. Los valores de Λ_0 para los electrolitos verdaderos se

Práctica 2 - Conductimetría

calculan por extrapolación de las rectas de Kohlrausch, por lo que se obtienen con una alta precisión, y son, por lo tanto, adecuados para ser utilizados en los cálculos de otros valores. Si consideramos la expresión que nos da la Ley de las Migraciones Independientes para los electrolitos verdaderos HCl, NaAc y NaCl:

$$\Lambda_{0,HCl} = \lambda_{0,H^+} + \lambda_{0,Cl^-} \quad (\text{Ec. 20})$$

$$\Lambda_{0,NaAc} = \lambda_{0,Na^+} + \lambda_{0,Ac^-} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$\Lambda_{0,NaCl} = \lambda_{0,Na^+} + \lambda_{0,Cl^-} \quad (\text{Ec. 22})$$

La combinación lineal de las ecuaciones anteriores en la forma (20) + (21) - (22) da como resultado la Ec. 19.

Los métodos anteriores permiten calcular teóricamente el valor de Λ_0 para el HAc. También, dicho valor puede determinarse experimentalmente, a partir de medidas de conductancia de disoluciones de concentración decreciente de HAc. Este método tiene la ventaja de permitir la determinación simultánea de la constante de acidez del HAc, y es aplicable para cualquier ácido débil.

Consideremos el equilibrio de disociación del HAc en disoluciones acuosas:



Una forma de cuantificar la extensión de la disociación es a través del grado de disociación α

$$\alpha = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}]_0} \quad (\text{Ec. 23})$$

donde el subíndice "0" indica la concentración inicial.

En 1887, Arrhenius³ sugirió que el grado de disociación de un electrolito potencial podía calcularse a partir de medidas de conductancia molar

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde Λ es la conductancia molar a concentración C y Λ_0 el valor correspondiente a dilución infinita ($C \rightarrow 0$). La Ec. 25 puede usarse para determinar la constante de disociación del HAc, siendo C la

³ S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1**, 481 (1887)

concentración inicial del ácido. Por cada mol de HAc disociado, se produce 1 mol de H^+ y 1 mol de Ac^- . Las concentraciones en el equilibrio se pueden expresar como:

$$[HAc] = C(1 - \alpha) \quad (\text{Ec. 25})$$

$$[H^+] = [Ac^-] = C(\alpha) \quad (\text{Ec. 26})$$

De acuerdo con la definición de la constante de disociación es:

$$K_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad (\text{Ec. 27})$$

Que por sustitución nos lleva a:

$$K_{HAc} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (\text{Ec. 28})$$

Sustituyendo la expresión de Arrhenius (Ec. 24) en la Ec. 28:

$$K_{HAc} = \frac{C\Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (\text{Ec. 29})$$

que reordenando conduce a:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K_{HAc}\Lambda_0^2} (\Lambda \cdot C) + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (\text{Ec. 30})$$

La Ec. 30 se puede representar como una recta cuando se grafica $1/\Lambda$ vs. (ΛC) . De esta gráfica, de la ordenada se obtiene $1/\Lambda_0$ mientras que de la pendiente se obtiene $1/(K_a \cdot \Lambda_0^2)$. La combinación de ambos datos permite calcular los valores de Λ_0 y K_a .

5.5. Titulaciones conductimétricas

Las valoraciones conductimétricas se basan en la medida del cambio de la conductancia de una disolución a medida que se agrega el reactivo valorante. La conductancia de una disolución varía, entre otros factores, con el número, tamaño y carga de los iones, por lo que iones diferentes contribuirán en forma diferente a la conductancia de una disolución. De esta manera, durante una valoración, la sustitución de

Práctica 2 - Conductimetría

algunas especies iónicas por otras producirá un cambio en la conductancia, el cual puede ser ventajosamente aprovechado para determinar el punto final de una valoración.

En las valoraciones conductimétricas, la conductancia de la disolución a valorar se mide luego de la adición de cantidades determinadas de reactivo valorante. Si se grafican los valores de conductancia en función del volumen de valorante agregado, se obtendrán dos rectas de pendientes diferentes, de cuya intersección se podrá obtener el punto final de una valoración.

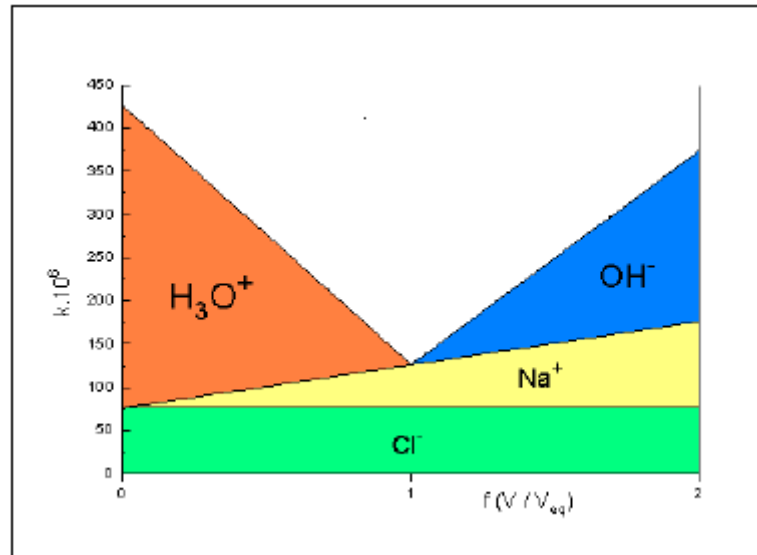


Figura 6 - Curva de titulación conductimétrica de un ácido fuerte con una base fuerte.

Por ejemplo, en la Figura 6 se muestra la gráfica de conductancia vs. volumen de NaOH agregado durante la valoración conductimétrica de una disolución de HCl con NaOH. A medida que se agrega el reactivo valorante (NaOH), los H⁺ del HCl van siendo consumidos por los OH⁻ para formar agua. Estos H⁺ son progresivamente sustituidos por iones Na⁺, los cuales poseen una menor conductancia iónica que los H⁺, y por lo tanto la conductancia de la disolución disminuye. Luego del punto equivalente, el exceso de iones Na⁺ y OH⁻ provoca el aumento de la conductancia de la disolución verificándose la segunda recta que se muestra en la figura. La pendiente de la recta correspondiente a la fase final de la valoración (más allá del punto equivalente) es menor que la pendiente inicial debido a que la suma de las conductividades iónicas del Na⁺ y el OH⁻ es menor que la correspondiente suma para los iones H⁺ y Cl⁻.

6. Protocolo Práctico

6.1. Objetivos

- Determinación de la constante de una celda conductimétrica.
- Verificación de la Ley de Kohlrausch mediante el estudio de un electrolito verdadero (KCl).

Práctica 2 - Conductimetría

- Determinación de la constante de disociación del Ácido Acético (HAc).

6.2. Materiales

- Celda conductimétrica
- Conductímetro
- Plancha calefactora y pastilla magnética
- Vaso de bohemia de 250 mL
- Bureta de 15 mL
- Solución de KCl 0.01 M
- Solución de KCl 0.1 M
- Solución de HAc 0.2 M

6.3. Procedimiento experimental

6.3.1. Determinación de la constante de una celda conductimétrica

1. Tomar un vaso de bohemia de 250 mL, enjuagarlo con agua ultrapura y colocar en el mismo 100 mL de agua ultrapura de forma que cubra totalmente los electrodos de una celda de conductividad. Anotar el valor de conductancia obtenido (G_{agua}).
2. Agregar en un vaso de bohemia de 250 mL limpio y seco, 100 mL de una solución de KCl 0,01 M y anotar el valor de la conductancia (G_{sol}).
3. Determinar la temperatura de la solución mediante el display del conductímetro y determinar la conductancia específica (χ) de la solución de KCl.
4. Determinar la constante de la celda:

$$k_{\text{celda}} = \frac{\chi}{G_{\text{sol}} - G_{\text{agua}}}$$

sabiendo que:

$$\chi (\text{KCl}, 0.01\text{M}, 18^\circ\text{C}) = 0,12201 \text{ S m}^{-1}$$

$$\chi (\text{KCl}, 0.01\text{M}, 25^\circ\text{C}) = 0,14083 \text{ S m}^{-1}$$

6.3.2. Estudio del comportamiento de una solución con un electrolito verdadero (KCl)

1. Poner en un vaso de bohemia de 250 mL, 100 mL de agua ultrapura para determinar su conductancia de la misma forma que anteriormente.
2. Poner en una bureta de 15 mL una solución 0,1 M de KCl. Hacer agregados de a 1 mL (anotando el valor exacto) al vaso de bohemia conteniendo el agua destilada, agitar adecuadamente y anotar su conductancia.

Práctica 2 - Conductimetría

3. Graficar la conductancia molar del KCl (Λ_{KCl}) vs. raíz cuadrada de la concentración de KCl ($\sqrt{C_{\text{KCl}}}$) y verificar que cumple la Ley de Kohlrausch.
4. Graficar la conductividad del KCl (χ_{KCl}) vs. concentración del KCl (C_{KCl}).

6.3.3. Estudio del comportamiento de una solución de un electrolito potencial (HAc) y determinación de su constante de equilibrio

1. Poner en un vaso de bohemía de 250 mL, 100 mL de agua ultrapura y determinar su conductancia.
2. Poner en una bureta de 15 mL una solución 0,2 M de HAc. Hacer agregados de a 1 mL (anotando el valor exacto) al vaso de bohemía conteniendo el agua destilada, agitar adecuadamente y anotar su conductancia.
3. Graficar la conductancia molar del HAc (Λ_{HAc}) vs. raíz cuadrada de la concentración de HAc ($\sqrt{C_{\text{HAc}}}$) y analizar el comportamiento de la curva.
4. Graficar la conductividad del HAc (χ_{HAc}) vs. concentración del HAc (C_{HAc}).
5. Graficar el inverso de la conductancia molar del HAc ($1/\Lambda_{\text{HAc}}$) vs. el producto de la conductancia molar del HAc por la concentración del HAc ($\Lambda_{\text{HAc}} C_{\text{HAc}}$). Utilizando la relación de Arrhenius (Ec. 30) determinar la constante de equilibrio para la disociación del ácido acético (K_{HAc}) y su $\text{p}K_{\text{HAc}}$.

6.3.4. Datos teóricos:

$$\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 349,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{Ac}^-}^{\circ} = 40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{K}^+}^{\circ} = 76,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} = 73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{KCl}}^{\circ} = 150 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{HCl}}^{\circ} = 426 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaAc}}^{\circ} = 91 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = 126,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{p}K_{\text{HAc}} = 4,75$$

7. Bibliografía

- “The Principles of Electrochemistry”, D. Mac Innes, Cap. 19, 20 y 21, Reinhold Pub. Co., New York, USA, (1939)
- “Análisis instrumental”, D.A. Skoog t D.M. West, Cap 22, pp 671-682, 2ª Edición, Editorial Interamericana (1987).
- “Fisicoquímica con aplicaciones a sistemas biológicos”, R. Chang, Cap. 9, pp. 245-288 3ª Edición, CECSA (1986).
- “Surface Electrochemistry”, J. Bockris and S. Khan, Cap. 7, pp. 663-744, Plenum Press, New York, USA (1993).

Práctica 2 - Conductimetría

F.W. Kohlrausch, Z. Phys. Chem. 14, 317 (1894)

S. Arrhenius, Z. Phys. Chem. 1, 481 (1887)

Práctica 2: Conductimetría

Objetivos: _____

Resultados:

A) Determinación de la constante de la celda conductimétrica:

Temperatura (°C): _____

G_{H_2O} (S): _____

$G_{SOLUCIÓN}$ (S): _____

G_{KCl} (S): _____

k (cm⁻¹): _____

Detallar todos los cálculos para la obtención de la constante de la celda conductimétrica (k).

Para las partes B) y C) completar las siguientes tablas de datos:

$$G_{H_2O} = \text{_____} \quad V_{H_2O} = \text{_____}$$

V_{KCl} agregado (cm ³)	G Medida Solución (S)	G_{KCl} (S)	χ_{KCl} (S cm ⁻¹)	C_{KCl} (M o mol cm ⁻³)	Λ_{KCl} (S cm ² mol ⁻¹)	$\sqrt{C_{KCl}}$ (mol cm ⁻³) ^{1/2}
KCl						

Práctica 2 - Conductimetría

$G_{H_2O} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{H_2O} = \underline{\hspace{2cm}}$

V_{HAc} agregado (cm^3)	G Medida Solución (S)	G_{HAc} (S)	χ_{HAc} ($S\ cm^{-1}$)	C_{HAc} (M o $mol\ cm^{-3}$)	Λ_{HAc} ($S\ cm^2\ mol^{-1}$)	$\sqrt{C_{HAc}}$ ($mol\ cm^{-3}$) ^{1/2}	$\Lambda_{HAc} C_{HAc}$ ($S\ cm^{-1}$)	$1/\Lambda_{HAc}$ ($\Omega\ mol\ cm^{-2}$)
HAc								

Graficar y anexar a la ficha:

- 1- Conductancia molar del KCl (Λ_{KCl}) vs. raíz cuadrada de la concentración de KCl ($\sqrt{C_{KCl}}$) y verificar que cumple la Ley de Kohlrausch.
- 2- Conductividad del KCl (χ_{KCl}) vs. concentración del KCl (C_{KCl}).
- 3- Conductancia molar del HAc (Λ_{HAc}) vs. raíz cuadrada de la concentración de HAc ($\sqrt{C_{HAc}}$) y analizar el comportamiento de la curva.
- 4- Conductividad del HAc (χ_{HAc}) vs. concentración del HAc (C_{HAc}).
- 5- Inverso de la conductancia molar del HAc ($1/\Lambda_{HAc}$) vs. el producto de la conductancia molar del HAc por la concentración del HAc ($\Lambda_{HAc} C_{HAc}$). Utilizando la relación de Arrhenius (Ec. 30) determinar la constante de equilibrio para la disociación del ácido acético (K_{HAc}) y su pK_{HAc} .

B) Estudio del comportamiento de una solución con un electrolito verdadero (KCl)

Gráfico Λ_{KCl} vs. $\sqrt{C_{KCl}}$ - Ajuste el modelo lineal

$R^2 =$ _____

Ord. Orig. = _____

Pendiente = _____

Resultados finales

Λ_0 (teórico) = _____

Λ_0 (experimental) = _____

% apartamiento = _____

C) Estudio del comportamiento de una solución de un electrolito potencial (HAc) y determinación de su constante de equilibrio

Gráfico $1/\Lambda_{HAc}$ vs. $\Lambda_{HAc} C_{HAc}$ - Ajuste el modelo lineal

$R^2 =$ _____

Ord. Orig. = _____

Pendiente = _____

Resultados finales

Λ_0 (teórico) = _____

Λ_0 (experimental) = _____

pK_{HAc} (con $\Lambda_{0,HAc}$ teórico) = _____

Comparar el valor de pK_{HAc} obtenido con el pK_{HAc} teórico (4.75).

¿Qué puede concluir de cada uno de los gráficos de las partes B y C?
