

CONDUCTIMETRÍA

Ejercicio 1.

La movilidad de un anión en un electrolito mono-monovalente verdadero, en solución acuosa a 25°C es:

$$u_{-} = 6.85 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}.$$

Calcular la conductancia molar iónica, λ_{-} , a la concentración de trabajo para dicho ion.

DATO: $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Ejercicio 2.

La movilidad del ion Rb^{+} en solución acuosa diluída es:

$$u_{\text{Rb}^{+}} = 7.92 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \quad (T = 25^{\circ}\text{C})$$

Si la misma se mide en una celda con dos electrodos nobles paralelos separados 8.00 mm, con una diferencia de potencial de 35.0 V, calcule la velocidad media de transporte del ion Rb^{+} , $v_{\text{Rb}^{+}}$.

Ejercicio 3.

A 25°C, una solución 0.05 M en MgCl_2 tiene una conductancia molar igual a $194 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Calcular la conductividad de la misma.

Ejercicio 4.

Se mide la resistencia de una solución acuosa saturada de AgCl en una celda de conductividad cuya constante es 0.1802 cm^{-1} . El valor encontrado es $67.953 \text{ k}\Omega$ a 25°C. Si la resistencia del agua utilizada para preparar la mencionada solución fue $212.18 \text{ k}\Omega$ a la misma temperatura, calcular la solubilidad del AgCl , sabiendo que a la misma temperatura $\lambda_{0,\text{Cl}^{-}} = 76.34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ y $\lambda_{0,\text{Ag}^{+}} = 61.92 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Problema 1.

A 25°C, la conductancia molar, Λ , de una solución 0.010 M en KCl vale $141.27 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. A la misma temperatura y en solución acuosa, la teoría de Debye-Hückel-Onsager deriva la siguiente expresión para la conductancia molar de un electrolito mono-monovalente:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0.2273 \Lambda_0 + 59.78) \text{ C}^{1/2}$$

$$\Lambda \text{ y } \Lambda_0 [\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]; \text{ C } [\text{mol L}^{-1}]$$

Se sabe además, que las movilidades para el K^{+} y Cl^{-} valen $7.618 \cdot 10^{-4}$ y $7.912 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, respectivamente.

a) Calcular la conductividad de una solución 0.010 M en KCl a 25°C.

b) Calcular el error relativo que se cometería si se usara la Ecuación de Debye-Hückel-Onsager para el cálculo de la conductividad.

DATO: $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Problema 2.

La conductancia molar de un electrolito mono-monovalente verdadero en agua a 25°C es:

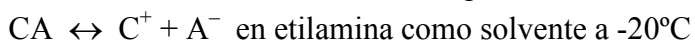
$$\Lambda = 109.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ para una concentración } 6.2 \text{ mM, y}$$

$$\Lambda' = 106.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ para una concentración } 15.0 \text{ mM.}$$

Estimar la conductancia equivalente límite (o dilución infinita), $\Lambda_{0,\text{eq}}$.

Problema 3.

Se estudia la disociación de un compuesto CA, de acuerdo con:



En dichas condiciones, la conductancia molar del compuesto a dilución infinita vale

$$\Lambda_0 = 280 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

a) Calcular la constante de disociación de CA en soluciones $7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ y $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, suponiendo válida la teoría de Arrhenius, a partir de los siguientes datos experimentales:

C (M)	$7.0 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$
χ (S cm ⁻¹)	$2.97 \cdot 10^{-8}$	$4.00 \cdot 10^{-8}$

b) La variación de la constante de disociación con la concentración se debe a la no consideración de las interacciones ión-ión en las actividades involucradas en la misma.

Teniendo en cuenta:

i) la teoría de Debye-Hückel para los coeficientes de actividad

$$\log \gamma_i = - \dot{A} Z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{con } \dot{A} = 136.5 \quad \text{en etilamina a } -20^\circ\text{C}$$

con I conteniendo las concentraciones molares, y tomando $\gamma_{CA}=1$ para el compuesto no disociado.

ii) la ecuación de Debye-Hückel-Onsager:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) C^{1/2}$$

$$\Lambda \text{ y } \Lambda_0 [\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]; C [\text{mol L}^{-1}]$$

para la conductancia molar de los electrolitos parcialmente disociados, con:

$$A + B \Lambda_0 = 9515 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2} \text{ L}^{1/2}$$

Calcular la constante termodinámica de disociación comprobando la misma para cada una de las concentraciones.