RESOLUCIÓN DE EJERCICIOS DE CONDUCTIMETRÍA

Ejercicio 1

$\lambda_- = zF\mu_-$, en la ecuación λ_- es la conductancia molar del anión a dilución infinita, y μ_- es la movilidad de éste dada en $m^2V^{-1}s^{-1}$.

R: 6,61 x 10^{-3} Sm^2mol^{-1}

Ejercicio 2

La velocidad media de transporte puede ser definida mediante la siguiente ecuación: $v_{Rb^+} = \mu_{Rb^+}.\frac{dE}{dx}$, donde μ_{Rb^+} es la movilidad del ión y $\frac{dE}{dx}$ el campo eléctrico al cual esta sujeto el mismo.

R: 3,465 x 10^{-4} ms^{-1}

Ejercicio 3

La conductancia molar se expresa según la ecuación $\Lambda_{MgCl_2} = \frac{\chi_{MgCl_2}}{C}$, con χ como la conductividad y C la concentración en unidades de $molcm^{-3}$, podemos obtener χ a partir de la ecuación anterior escribiendo $\chi_{MgCl_2} = C.\Lambda_{MgCl_2}$

R: 97 Scm^{-1}

Ejercicio 4

Debemos hallar la conductividad de la sal a partir del dato de la solución y el agua. Como la conductividad es una propiedad aditiva:

$$\chi_{sol} = \chi_{AgCl} + \chi_{agua} = \frac{k_{celda}}{R_{AgCl}} + \frac{k_{celda}}{R_{agua}},$$

entonces $\chi_{AgCl} = \chi_{sol} - \chi_{agua} = \frac{k_{celda}}{R_{sol}} - \frac{k_{celda}}{R_{agua}}$ = 1,8 x 10^{-6} Scm^{-1}

Como la sal es poco soluble podemos suponer que la solubilidad de la especie tiende al valor de concentración de los iones disueltos, o sea C = s. Y considerando valida la ley de las *Migraciones Independientes* podemos determinar la conductancia molar a dilución infinita de la especie mediante la sumatoria de las conductancias iónicas a dilución infinita de sus iones.

$$\Lambda_i{}^o = \sum \lambda_i{}^o$$

Teniendo lo anterior en cuenta la conductancia molar a dilución infinita se escribe como: $\Lambda^o{}_{AgCl} = \frac{\chi_{AgCl}}{s_{AgCl}}$, por lo tanto: $s_{AgCl} = \frac{\chi_{AgCl}}{\Lambda^o{}_{AgCl}}$ = **1,3 x 10^{-8} $molcm^{-3}$ = 1,3 x 10^{-5} M**

Problema 1

a) Como se requiere determinar la conductividad en las mismas condiciones para la cual se indica conductancia de la solución de KCl, podemos hallar la primera según:

$\chi_{KCl\,0,01M} = \frac{\Lambda_{KCl\,0,01M} \cdot C}{1000}$=1,413x10^{-3} Scm^{-1}

b) Teniendo en cuenta la Ley de las Migraciones Independientes y la ecuación utilizada en el ejercicio 1, podemos determinar la conductancia molar a dilución infinita para el KCl e incluirla en la ecuación de Debye-Hückel-Onsager para el cálculo de la conductancia y luego la conductividad.

$\Lambda^o{}_i = \sum \lambda^o{}_i = \sum zF\mu_i = F(\mu_K + \mu_{Cl})$ = 149,8 Scm^{2}mol^{-1}

$\Lambda' = \Lambda^o - (0{,}2273\Lambda^o + 59{,}78)\sqrt{C}$ = 140,46 Scm^{2}mol^{-1}

finalmente $\chi'_{KCl} = \frac{\Lambda'_{KCl} \cdot C}{1000}$=1,405x10^{-3} Scm^{-1}, y el error relativo que se cometería al usar ecuación de Debye-Hückel-Onsager se calcula como:

$err\% = \frac{\chi_{KCl} - \chi'_{KCl}}{\chi'_{KCl}}.100$ = 0,57%

a) R: 1,413 x 10^{-3} Scm^{-1}, b) R: 0,57%

Problema 2

Como se trata de un electrolito verdadero de formula general AB que cumple con la ley de Kohlrausch, podemos resolver el problema graficando Λ vs $\sqrt{C}$, o bien mediante un sistema de ecuaciones. La conductancia molar a dilución infinita que se desprende de la ordenada en el origen en la curva de Kohlrausch, corresponde con el valor de la conductancia molar equivalente a dilución infinita, definida como: $\Lambda^o{}_{eq} = \frac{\Lambda^o}{z}$, ya que en éste caso z=1.

R: 116,7 Scm^{2}mol^{-1}

Problema 3

a) Por definición la constante de equilibrio para la disociación de CA se escribe como: $K_{CA} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)}$, y suponiendo que cumple con Arrhenius, $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$, podemos hallar para cada caso el valor de K_{CA}, determinando primero Λ según la expresión: $\Lambda_{CA} = \frac{\chi_{CA}}{C}$, sustituyendo el valor obtenido en la expresión para α y luego en la expresión para K_{CA}.

b) idem parte **a)** pero teniendo en cuenta la ley de Debye-Hückel para determinar los coeficientes de actividad, en éste caso debemos utilizar actividades y no concentraciones a diferencia de la parte **a)**. Sabemos que: $\log(\gamma_i) = -Åz_i{}^2\sqrt{I}$ con Å = 136,5 en etilamina a -20 ºC. La fuerza iónica se define como $I = \frac{1}{2}\sum C_i z_i{}^2 = C\alpha$ teniendo en cuenta el equilibrio $CA \Leftrightarrow C^+ + A^-$. El grado de disociación α se calcula como en la parte **a)** pero ahora se tiene en cuenta la ecuación de Debye-Hückel-Onsager para la determinación de la conductancia molar con cada concentración de CA.

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

con:

$A + B\Lambda_o$ = 9515 Scm^{2}mol$^{-3/2}$L$^{1/2}$

Entonces α es: $\alpha = \frac{\Lambda_o - (A + B\Lambda_o)\sqrt{C}}{\Lambda_o}$.

Como $\log(\gamma_\pm) = -Å\sqrt{C\alpha}$ donde $\gamma_\pm$ representa al coeficiente medio de actividades definido a través de la media geométrica como:

$$\gamma_\pm = ({\gamma^{\nu_+}}_+ {\gamma^{\nu_-}}_-)^{\frac{1}{\nu_- + \nu_+}} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$$

los valores para el coeficiente de actividad se obtienen según:

$$\gamma_\pm = 10^{-Å\sqrt{C\alpha}}$$

y la constante de equilibrio se obtiene según: $K'_{CA} = \frac{\gamma_+ \gamma_- (C\alpha)^2}{\gamma_{CA} C(1-\alpha)} = \frac{{\gamma_\pm}^2 (C\alpha)^2}{\gamma_{CA} C(1-\alpha)} = \frac{{\gamma_\pm}^2 C\alpha^2}{(1-\alpha)}$ con $\gamma_{CA} = 1$.

R: a) $K_{CA} = 1,893 \times 10^{-8}$ M, $K_{CA} = 3,481 \times 10^{-9}$ M. b) $K_{CA} = 1,386 \times 10^{-5}$ M, $K_{CA} = 1,384 \times 10^{-5}$ M.