

# FISICOQUIMICA

## *Guía de Trabajos Prácticos*

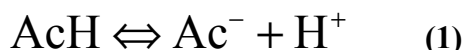
### CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ELECTROLITICAS

#### 1. OBJETIVO DEL TRABAJO PRACTICO

Determinación de la constante de disociación del ácido acético en solución acuosa, mediante medidas conductimétricas.

#### 2. INTRODUCCIÓN

Planteando la condición de equilibrio para la disociación del ácido acético:



y eligiendo los estados de referencia y estados tipo adecuados, se obtiene la siguiente expresión para la constante de disociación:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+}^{\circ} \cdot a_{\text{Ac}^-}^{\circ}}{a_{\text{AcH}}^{\circ}} \quad (2)$$

Cuando la concentración de los solutos tiende a cero esta expresión se puede aproximar por:

$$K_c = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3)$$

donde la concentración del ácido ( $c_0$ ) es directamente medible y el grado de disociación está vinculado con la conductividad equivalente según:

$$\kappa_s = F^2 \sum |z_i| c_i \lambda_i = N_0 \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) = N_0 \alpha \Lambda \quad (4)$$

El grado de disociación puede ser obtenido de esta última en forma aproximada si se considera la conductividad equivalente de los iones independiente de la concentración, e idéntica a su valor a dilución infinita.

Así, se determinará un grado de disociación aproximado  $\alpha^{(a)}$ :

$$\alpha^{(a)} = \frac{\kappa_s / N_0}{(\lambda_{\text{Ac}^-}^{\circ} + \lambda_{\text{H}^+}^{\circ})} \quad (5)$$

Luego, para encontrar  $\alpha^{(a)}$ , se debe evaluar experimentalmente  $\kappa_s$ . Además, para este electrolito se tiene  $N_0 = c_0$ .

## 2.1. Aspectos teóricos relacionados con la determinación experimental de $\kappa_s$

La determinación experimental de  $\kappa_s$  se realiza a través de la medida de la resistencia del electrolito en una celda de conductividad. Sin embargo no se conoce el vínculo entre ambas variables.

Dicho vínculo se obtiene resolviendo la ecuación diferencial:

$$\frac{I}{A} = i(x, y, z) = -\kappa_s \vec{\nabla} \psi \quad (6)$$

definiendo las condiciones de contorno en base a la geometría de la celda de conductividad.

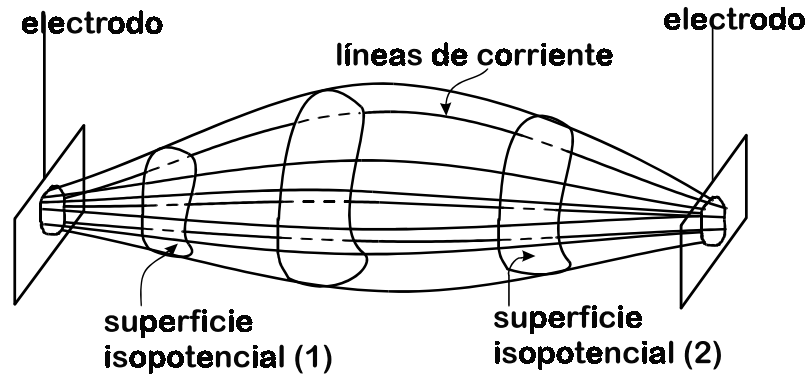


Figura 1

Asimismo se debe tener presente que la resistencia se define como la relación entre la diferencia de potencial entre dos superficies isopotenciales distintas dentro de una misma fase, y la corriente que circula por ellas (Ver fig. 1):

$$R = \frac{V_2 - V_1}{I} \quad (7)$$

La resolución de (6) y (7) permite arribar a una expresión general de la forma:

$$R = \frac{1}{\kappa_s} k_c \quad (8)$$

$k_c$  = constante de celda

donde el primer factor depende de la naturaleza del electrolito y su concentración y el segundo de aspectos geométricos relacionados con la celda de conductividad.

En el caso de dos electrodos planos paralelos que ocupan completamente los lados enfrentados de un recipiente no conductor de sección transversal uniforme (fig.2):

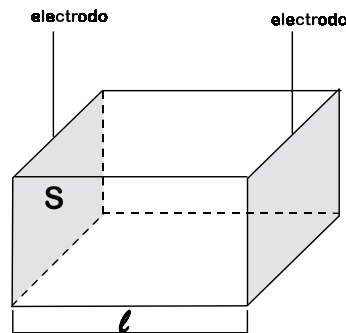


Figura 2

$$k_c = \frac{l}{S} \quad (9)$$

En el caso de dos electrodos cilíndricos concéntricos, con la solución en el espacio anular comprendido entre ambas (fig. 3):

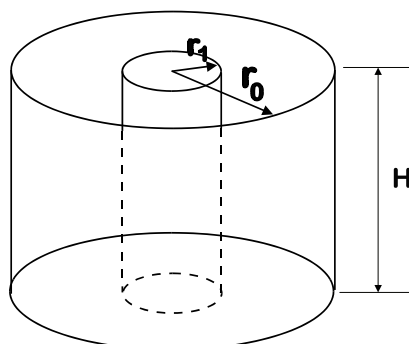


Figura 3

$$k_c = \frac{\ln \frac{r_0}{r_1}}{2\pi H} \quad (10)$$

## 2.2. Determinación de la constante de cuba

En el caso de las celdas convencionales que no tienen una geometría simple, se recurre a una calibración mediante el uso de una solución de conductividad conocida, evaluando experimentalmente la constante de cuba.

## 3. TÉCNICA OPERATORIA

### 3.1. Variación de la conductividad con el volumen

Medir la conductividad de la misma solución de AcH con distintos niveles de líquido en la celda. Conclusiones.

### 3.2. Variación de la conductividad con el lavado

Llenar la cuba con AcH 0,04 N, medir la conductividad, vaciar y llenar la cuba con agua destilada, medir la conductividad. Repetir el proceso hasta lectura constante. Conclusiones.

### 3.3. Determinación de la constante de cuba

Preparar una solución patrón de KCl 0,01 N. Medir la temperatura y obtener de bibliografía la conductividad específica correspondiente. Medir la resistencia de la solución y obtener la constante de cuba.

### 3.4. Determinación de la conductividad específica

Preparar 200 ml de AcH 0,04 N. Luego, por diluciones sucesivas, preparar soluciones 0,02 N; 0,01 N; 0,005N; 0,0025 N y 0,00125 N. Medir la resistencia de cada una de las soluciones comenzando por la más diluída.

Titular con biftalato de potasio una solución de NaOH 0,05 N y con ésta titular la solución de AcH 0,04 N. El factor hallado aplicarlo también a todas las diluciones.

Calcular la conductividad específica, la conductividad equivalente, el grado de disociación y la expresión de la constante de disociación para soluciones diluídas:

$$K_c = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (11)$$

Graficar:

$$\kappa_s = f(c_0) \quad \Lambda = f(c_0) \quad \alpha = f(c_0)$$

$$\ln K_c = \ln K_d + 2A' \sqrt{c_0 \alpha}$$

Esta última gráfica permite obtener un valor más exacto de la constante, ya que se utiliza la expresión límite de Debye - Hückel para el cálculo del coeficiente de actividad iónico medio, quedando la expresión de la constante:

$$K_d = K_c \gamma_{\pm}^{\nu_+ \nu_-} \quad (12)$$

#### 4. EQUIPO UTILIZADO

El pasaje de corriente desde los electrodos a la solución causa reacciones químicas que producen cambios en la composición de la solución, además los potenciales de electrodo pueden ser aumentados con la correspondiente introducción de errores de medida (a menos que la polarización sea despreciable). Para evitar estos inconvenientes se usa corriente alterna.

En el Trabajo Práctico se usa un puente de conductividad Doran, que básicamente consiste en un puente Wheatstone que opera con una frecuencia de 1500 Hz.

Las cubas utilizadas (Fig. 4) son de vidrio insoluble. Para trabajos de gran precisión con soluciones extremadamente diluídas se pueden usar cubas de cuarzo.

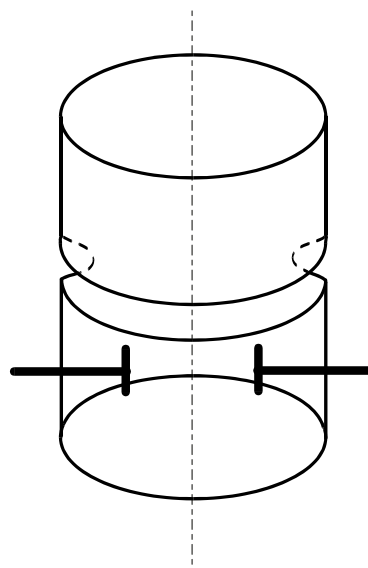
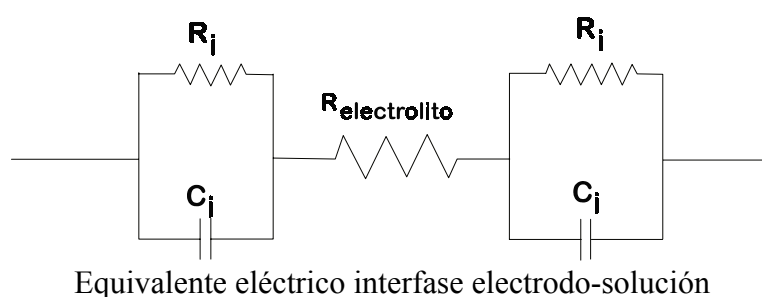


Figura 4

## CUESTIONARIO

1. Deduzca la expresión de  $\alpha$ .
2. ¿Cómo calcularía un valor de  $\alpha$  más correcto?
3. ¿Cómo obtiene  $\Lambda_0$ ?
4. Obtenga la expresión de la constante de equilibrio para la disociación del ácido acético, partiendo de la condición general de equilibrio químico, eligiendo los estados de referencia y estados tipo más adecuados.
5. Grafique esquemáticamente las curvas de titulación de ácido fuerte con base débil, base fuerte con ácido débil, ácido débil con base débil. ¿Cuándo tiene importancia este método?
6. Grafique esquemáticamente  $\kappa_s = f(c)$  y  $\Lambda = f(c)$  para electrolitos fuertes y débiles.
7. ¿Por qué puede asegurar que mide solamente la resistencia del electrolito en el trabajo práctico?
8. Analice el circuito equivalente para la celda de conductividad:



## BIBLIOGRAFÍA

- *Prácticas de Fisicoquímica*. A. Findlay, Editorial Médico Quirúrgica, Buenos Aires, 1955.
- *Tratado de Fisicoquímica*. S. Glasstone, Aguilar. Madrid, 1953.
- *Curso de Química Física*. Ya. Guerasimov y colaboradores, MIR, Moscú, 1977.
- *The Principles of Electrochemistry*. J. Reilly and W. Rae. Van Nostrand.
- *Experiments in Physical Chemistry*. J. Wilson y otros, Pergamon.

**Marzo, 2002**