

PRÁCTICA 9

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UN ÁCIDO DÉBIL POR MEDIDAS DE CONDUCTIBILIDAD.

1.- Objetivo.

2.- Fundamento teórico.

3.- Desarrollo del procedimiento experimental.

3.1.- Preparación de disoluciones.

3.2.- Medida de la conductividad

4.- Tabla de datos experimentales.

4.1.- Cálculo de las concentraciones reales de las disoluciones hijas.

4.2.- Medidas de conductimetría

5.- Cálculos y gráficas.

5.1.- Tabla, representación y ecuación de la recta

5.2.- Determinación de la constante de acidez del ácido acético.

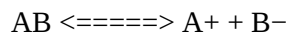
6.- Discusión de los resultados y observaciones.

1.- OBJETIVO:

- Determinar la constante de acidez del ácido acético, K_a , a partir de medidas de conductividad.

2.- Fundamento teórico.

Un electrolito débil es aquel que no se disocia totalmente, para un electrolito binario:



La constante de equilibrio K , cuando las disoluciones son lo suficientemente diluidas, podemos definirla como:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Si α es el grado de disociación y c la concentración inicial en el equilibrio, se puede definir que:

$$[AB] = c(1 - \alpha) \text{ mol/l}$$

$$[A^+] = c \alpha \text{ mol/l}$$

$$[B^-] = c \text{ mol/l}$$

$$\text{Sustituyendo: } K = c / (1 -)$$

$$\text{Según Arrhenius: } = m / ^\circ$$

Donde:

, es la conductividad molar a dilución infinita.

Sustituyendo en la constante de acidez, queda: Ley de Ostwald

$$\text{Alineándolo queda: } M \cdot c = K_a [\alpha (\alpha -)]$$

$$M \cdot c = K_a \cdot \alpha^2 \cdot (1/M) - K_a \cdot \alpha$$

Para los conductores iónicos se cumple la ley de Ohm: $I = DV/R$, donde I es la intensidad de la corriente, DV es la diferencia de potencial y R es la *resistencia*. Además, como para otros conductores, se cumple que la resistencia es proporcional a la longitud l del conductor e inversamente proporcional a su sección S , llamándose *resistencia específica* r a la constante de proporcionalidad, $R = rl/S$. A menudo se prefiere hablar de *conductividad específica* k , que es la inversa de la resistencia específica, $k = 1/r$.

Tanto la resistencia específica como la conductividad específica dependen del material. En el caso de una disolución iónica, dependen del soluto y disolvente, así como de la concentración. La *conductividad molar* m se define como la conductividad específica por unidad de concentración molar, $= k/c$. La conductividad molar está relacionada con la conductividad de 1 mol de sustancia, por lo que debería ser constante. Sin embargo, esto no es así, tal como puede observarse en la figura.

La conductividad molar tiende a un valor máximo cuando la concentración tiende a cero. El valor extrapolado de la conductividad molar a dilución infinita se llama *conductividad molar a dilución infinita o límite* α .

En un *electrolito débil* (que no está totalmente disociado), como el ácido acético, el descenso de la conductividad molar con la concentración se debe a la disminución del porcentaje de partículas iónicas disociadas, que son las que conducen la electricidad: $= \alpha$, donde α es el *grado de disociación* ó tanto por uno de disociación.

En un *electrolito fuerte* (que está totalmente disociado), como el cloruro de potasio, el descenso de la conductividad molar con la concentración se debe a la pérdida de movilidad que sufren los iones.

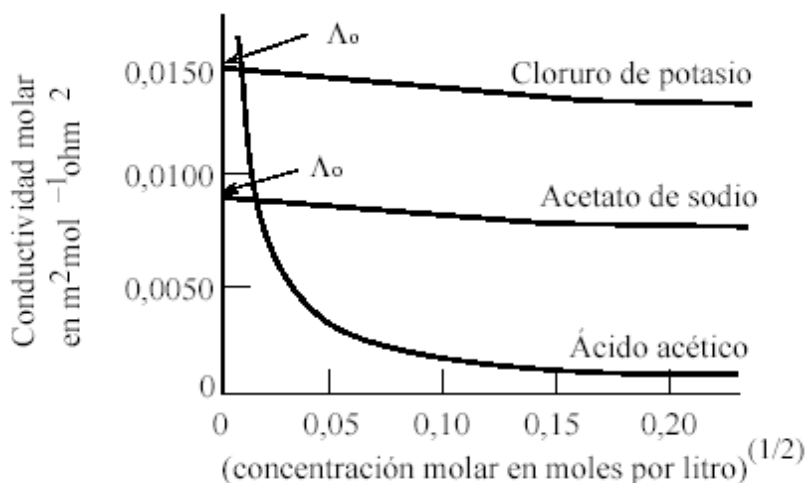


Figura. Gráfica de la conductividad molar

frente a la molaridad (raíz cuadrada) para cloruro de potasio, acetato de sodio (electrolitos fuertes) y ácido acético (electrolito débil). Obsérvese que la conductividad molar desciende al aumentar la concentración, aunque más acentuadamente para un electrolito débil. El valor de la conductividad molar a dilución infinita se obtiene extrapolando las gráficas hasta concentración cero

3.- Desarrollo del procedimiento experimental.

3.1.- Preparación de disoluciones.

- Preparar 100 ml. de **NaOH** (0,1 M) y valorar con ftalato potásico.

$$\text{n}^\circ \text{ gr. necesarios de NaOH} = \text{PM} \cdot V (\text{disl}) \cdot M = 40 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ l.} \cdot 0,1 \text{ M} = 4 \text{ g.}$$

Calculamos el número de gramos necesarios de ftalato potásico necesarios para valorar el NaOH gastando de este 10 ml.:

$$\text{n}^\circ \text{ moles NaOH} = \text{n}^\circ \text{ moles ftalato potásico}$$

$$\text{Concentración NaOH} \cdot V \text{ NaOH gastados} = \text{n}^\circ \text{ gramos ftalato} / \text{PM ftalato}$$

$$0,1 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ l} = x \text{ g.} / 204,22 \text{ g/mol}$$

$$x = 0,2042 \text{ g de ftalato potásico}$$

- Resultados de la titulación:

nº ensayo	g pesados de ftalato	ml gastados NaOH
1	0,2263	11,6
2	0,2036	10,4

- Recalcular normalización de NaOH:

$$x_1 \cdot 0,0116 \text{ l.} = 0,2263 \text{ g} / 204,22 \text{ g/mol} \quad x_1 = 0,0955 \text{ M}$$

$$x_2 \cdot 0,0104 \text{ l.} = 0,2036 \text{ g} / 204,22 \text{ g/mol} \quad x_2 = 0,0958 \text{ M}$$

$$(x_1 + x_2) / 2 = \mathbf{0,09568 \text{ M NaOH}}$$

- Preparar 100 ml. de ácido acético 0,1 M:

$$n^\circ \text{ gramos de ácido} = PM \cdot V (\text{disl}) \cdot M = 60,05 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ l.} \cdot 0,1 \text{ M} = 0,6005 \text{ g}$$

$$= m/v; \quad v = m / = 0,6005 \text{ g} / 1,048 = 0,57 \text{ ml} \quad \text{" 0,6 ml de ácido acético comercial.}$$

- Titulación del ácido acético con NaOH previamente titulada con ftalato potásico:

nº ensayo	ml gastados de NaOH
1	10,9
2	10,9

$$\text{Como } c \cdot V (\text{NaOH}) = c \cdot V (\text{CH}_3\text{COOH}) \quad 0,0956 \cdot 10,9 \text{ ml.} = c \cdot 10,0 \text{ ml}$$

$$c (\text{CH}_3\text{COOH}) = (0,095 \text{ M} \cdot 10,9 \text{ ml.}) / 10 \text{ ml.} = \mathbf{0,103 \text{ M CH}_3\text{COOH}}$$

A partir de esta disolución madre se preparan 8 disoluciones hijas de 100 ml, comprendidas entre $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

3.2.– Medida de la conductividad



El electrodo del conductímetro debe estar limpio y a la hora de sumergirlo comprobar que no presentan burbujas, y no tocar las paredes del vaso ya que esto altera la medida.

A continuación se mide la conductividad del agua destilada, la cual tiene que dar un valor menor a 2 S/cm, si esto no fuera así habrá que lavar de nuevo el electrodo y el vaso de medida. Después se realizará la medida de la conductividad de las demás disoluciones hijas.

4.- Tabla de datos experimentales.

4.1.- Cálculo de las concentraciones reales de las disoluciones hijas.

$$\text{Dilución } x \text{ c hija} = (\text{c madre} \cdot \text{V madre}) / \text{V hija}$$

$$\text{Dilución 1 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 0,5 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,000515 \text{ M}$$

$$\text{Dilución 2 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 0,6 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,000618 \text{ M}$$

$$\text{Dilución 3 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 0,7 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,000721 \text{ M}$$

$$\text{Dilución 4 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 0,9 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,000927 \text{ M}$$

$$\text{Dilución 5 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 1 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,00103 \text{ M}$$

$$\text{Dilución 6 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 2 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,00206 \text{ M}$$

$$\text{Dilución 7 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 4 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,00412 \text{ M}$$

$$\text{Dilución 8 c} = (0,103 \text{ madre} \cdot 5 \text{ ml madre}) / 100 \text{ ml hija} = 0,00515 \text{ M}$$

4.2.- Medidas de conductimetría

Se completa la siguiente tabla con las medidas de conductividad de todas las diluciones:

C (M)	Ka1 (S/cm)	Ka2 (S/cm)	K media (S/cm)
-------	-------------	-------------	-----------------

5,15E-4	34,9	35,1	35
6,18E-4	36,6	36,6	36,6
7,21E-4	39,7	40,6	40,15
9,27E-4	45,7	46,2	45,95
0,00103	47,8	47,7	47,75
0,00206	65,5	65,5	65,5
0,00412	97,8	97,6	97,7
0,00515	108,9	108,1	108,5
Agua	1,7	1,7	1,7

5.- Cálculos y gráficas.

5.1.- Tabla, representación y ecuación de la recta

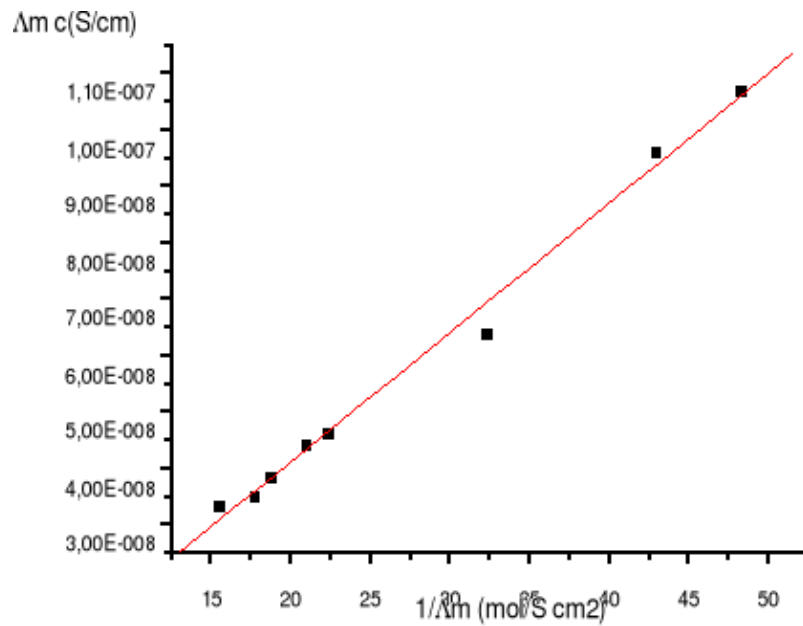
Se pretende representar y obtener la ecuación de la recta:

$$M \cdot c = K_a \cdot \sigma^2 \cdot (1/M) - K_a \cdot \sigma$$

Para ello se elabora la siguiente tabla, sabiendo que :

Disl	Concentración (mol/cm ³)	Kmedia – Kagua (S/cm)	M (S·cm ² /mol)	M·c (S/cm)	1/ M (mol/S·cm ²)
1	5,15E-7	3,33E-5	0,06466	3,33E-8	15,46547
2	6,18E-7	3,49E-5	0,05647	3,49E-8	17,70774
3	7,21E-7	3,845E-5	0,05333	3,845E-8	18,75163
4	9,27E-7	4,425E-5	0,04773	4,425E-8	20,94915
5	1,03E-6	4,605E-5	0,04471	4,605E-8	22,36699
6	2,06E-6	6,38E-5	0,03097	6,38E-8	32,2884
7	4,12E-6	9,6E-5	0,0233	9,6E-8	42,91667
8	5,15E-6	1,068E-4	0,02074	1,068E-7	48,22097

Representamos $M \cdot c$ frente a $1/M$ obteniendo:



Análisis lineal:

Linear Regression for Data1_I:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A -4,80191E-9 2,48853E-9

B 2,29557E-9 8,38099E-11

R SD N P

0,99603 2,74949E-9 8 <0.0001

Por lo tanto la ecuación de la recta obtenida es:

$$M \cdot c = K_a \cdot \alpha^2 \cdot (1/M) - K_a \cdot \alpha$$

$$M \cdot c = 2,29 \cdot 10^{-9} \cdot (1/M) - 4,801 \cdot 10^{-9}$$

Pendiente: $2,29 \cdot 10^{-9} \text{ S}^2 \cdot \text{cm/mol}$

Ordenada en el origen: $-4,801 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$

5.2.– Determinación de la constante de acidez del ácido acético.

La constante de acidez se puede determinar de la forma:

6.– Discusión de los resultados y observaciones.

El valor real de la constante de conductividad es $1.75 \cdot 10^{-5} \text{M}$, mientras que el valor obtenido experimentalmente es $1,0065 \cdot 10^{-5} \text{M}$, la diferencia es mínima, aunque el error que se ha cometido es :

Este error puede proceder principalmente de la medida de conductividad ya que el instrumento es muy sensible a posibles impurezas tanto del propio material como del agua destilada. Se observó durante la práctica que el agua destilada procedente de los frascos lavadores variaba bastante del agua que procedía del bidón de origen.