

DETERMINACIÓN CONDUCTIMÉTRICA DE LA CONSTANTE DE IONIZACIÓN (K_a) DE UN ÁCIDO DÉBIL (ÁCIDO ACÉTICO).

Objetivo:

- Determinar conductimétricamente la constante de disociación K_a de un ácido débil (HAc), utilizando la relación entre el grado de disociación y la conductividad molar de disoluciones de ácido de diferente concentración.
- Determinación de la constante de célula del conductímetro.
- **Conceptos y fundamentos teóricos**
 - Equilibrio Ácido-base del HAc: Cte de equilibrio y grado de disociación.
 - Grado de disociación en función de la conductividad.

2.1– Magnitudes y unidades.

2.2– Variación de κ con c, Ecuación de Kohlrausch.

2.3– Determinación de λ : Ley de migración independiente de iones.

2.4– Ecuación de Arrhenius y mejoras. Relación α – κ .

- Constante de equilibrio en función de α .

3.1– Constante aparente K_a: ley de dilución de Ostwald.

3.2– Ley límite de Debye–Hückel para ± 1 . Expresión teórica de A.

3.3.– Obtención de K_a

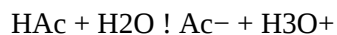
- **Procedimiento experimental**
 - Disoluciones y valoraciones.
 - Determinación de la constante de célula.
 - Medida de la conductividad específica del disolvente y disoluciones.

- **Tratamiento de datos**

- Datos bibliográficos necesarios.
- Medidas de κ .
- Ec. de Arrhenius + Ec. De Kohlrausch + iteraciones ! α .
- Ley de dilución de Ostwald + ! K_a. Ecuación (9) ! K_a.
- Comparación con la bibliografía
- **Conceptos y fundamentos teóricos**

- **Equilibrio Ácido-base del HAc: Cte de equilibrio y grado de disociación.**

El equilibrio de disociación del electrolito débil HAc se puede escribir:



inic)	Co
eq)	Co(1 – α)

Co	Co
----	----

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_- \gamma_+$$

$\pm$! coeficiente de actividad iónico medio

" 1

$$K'_a$$

$$= \frac{[Ac^-] [H^+]}{[HAc]}$$

$$= \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$K_a = K'_a \pm 2$$

Vemos pues que para determinar K_a necesitamos $\pm$ y K'_a .

Para calcular $\pm$, coeficiente de actividad iónico medio, aplicaremos la ley límite de Debye-Hückel (como veremos después). Para calcular K'_a necesitamos conocer $\gamma_{\pm}$ para cada concentración.

El grado de disociación se relaciona con la conductividad de la disolución como veremos a continuación.

• Grado de disociación en función de conductividades.

2.1 Magnitudes y unidades (visto en práctica nº 1)

Los conceptos y nombres son análogos a los de un conductor metálico. Una disolución iónica cumple la ley de Ohm.

Símbolo	Nombre	Expresión	Unidades
R	Resistencia	$R = (l/A)$	ohm (S.I.)
	Resistividad		cm/ m (S.I.)

Conductividad específica k y conductividad molar Λ .

- La conductividad específica k se define como la inversa de la resistividad específica o bien como la conductancia de una disolución en una celda unidad (de 1 cm de longitud y 1 cm² de superficie).
- Es una magnitud aditiva, lo que significa que en una disolución electrolítica, donde contribuyen tanto el soluto como el disolvente, se puede escribir:

$$\text{disolución} = \text{solutos} + \text{disolvente}$$

- Para un mismo electrolito, la Λ de sus disoluciones es función directa de la concentración de la disolución y de la T ! $\Lambda = f(c, T)$
- El conductímetro mide la conductancia $L = 1/R$ pero como la constante de célula, ya está incorporada,

la lectura que se obtiene es κ conductividad específica. Como ésta depende del movimiento de los iones y este depende de la temperatura, todas las medidas de conductividad han de ser a $T = \text{cte}$.

Conductividad molar

En una disolución iónica la conductividad medida, depende lógicamente de la concentración (n° de iones). es en definitiva la conductancia de 1 cm³ de disolución ($l = 1\text{cm}$ y $A = 1\text{cm}^2$) y por tanto dependerá del n° de iones (cationes y aniones), es decir, de la concentración. Por otra parte, también depende de la naturaleza del soluto (NaCl, BaCl₂). Por tanto, es útil poder comparar conductividades debidas a la misma cantidad de soluto.

Λ_m " conductividad molar conductividad específica

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

$$(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}) = 1000 [\kappa (\text{Scm}^{-1}) / c (\text{molar})]$$

Λ° ($\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}$) conductividad molar a dilución infinita.

Λ_e ($\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}$) conductividad molar del electrolito débil suponiendo que está totalmente dissociado (electrolito fuerte) a la misma concentración C_0 que la disolución con la que trabajamos.

$$[\Lambda] = \text{S.cm}^2 / \text{mol}$$

2.2 Variación de Λ con c. Ecuación de Kohlrausch.

Experimentalmente se observa que Λ varía con la concentración de manera diferente en el caso de electrolitos fuertes y débiles.

La extrapolación a $c \rightarrow 0$ es el valor de Λ° (conductividad a dilución infinita), característico de cada soluto.

Para electrolitos fuertes, Kohlrausch encontró una relación lineal entre Λ y $c^{1/2}$ (a concentraciones bajas):

$$\Lambda = \Lambda^\circ - B c^{1/2} \text{ (recta a bajas concentraciones) } B = \text{cte.}$$

Esta constante B para disoluciones diluidas acuosas a 25°C de electrolitos 1:1 es igual a:

$$B = a + b \Lambda^\circ = 60.2 + 0.229 \Lambda^\circ$$

$$a = 60.2 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}\text{M}^{-1/2} \quad b = 0.229 \text{ M}^{-1/2}$$

2.3 Determinación de Λ° : Ley de migración independiente de iones.

Λ° para electrolitos fuertes se puede determinar de dos formas:

- Por extrapolación de la representación anterior $\Lambda - c^{1/2}$ cuando $c \rightarrow 0$
- Utilizando la ley de migración independiente de los iones de Kohlrausch. Esta ley expresa la conductividad molar como suma de las contribuciones independientes de los iones presentes.

$$\Lambda^\circ = \sum \lambda_i^\circ \quad (\lambda_i^\circ \text{ suelen estar tabuladas})$$

λ_i° conductividad iónica a dilución infinita

o para electrolitos débiles, para los cuales no hay una relación lineal $\Lambda \propto c^{-1/2}$, la extrapolación a $c = 0$ es difícil, insegura y errónea.

2.3 Relación -- o. Teoría de Arrhenius y mejoras.

Arrhenius (1887) propuso un método para determinar Λ_0 a partir de medidas de conductividad.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

Λ conductividad de la disolución de concentración c

Λ_0 conductividad a dilución " ($c = 0$)

Una mejora de la ecuación anterior consiste en calcular α como el cociente de conductividades referidas a la misma concentración:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e}$$

Λ_e conductividad molar de la disolución suponiendo electrolito fuerte (totalmente dissociado) de la misma concentración c .

Λ_e $\propto$ número de partículas dissociadas $\propto$ α

número total de partículas $\propto$ α total hipotética de una disolución de la misma concentración y que se comporta como un electrolito fuerte (totalmente dissociado) Λ_e

Para electrolitos fuertes: $\Lambda_e = \Lambda_0 - K \cdot c^{1/2}$ (Kohlrausch) . si sustituimos esta expresión en α y utilizamos que la concentración real es $c_0 = c_+ = c_-$ (1:1)

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 - k(c\alpha)^{1/2}}$$

Ecuación irracional cuya resolución requiere un método iterativo, para el cual se toma un primer valor de α de prueba dado por $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$.

HAc

$$\Lambda_0(\text{HAc}) = \Lambda_0\text{H}^+ + \Lambda_0\text{Ac}^- = 349.63 + 40.88 = 390.51 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

$$K = 60.2 + 0.229 \Lambda_0(\text{HAc}) = 149.63 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}\text{M}^{-1/2}$$

- Constante de equilibrio en función de α .

3.1 Constante aparente K' a (concentraciones). Ley de dilución de Ostwald

$$K'_a = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

necesito conocer α para cada C.

Proceso iterativo hasta que α no varíe

3.2 Determinación de $\pm$. Ley límite de Debye-Hückel.

Ley límite de Debye-Hückel: $\lg \pm = - A z^+ z^- I^{1/2}$

I: Fuerza iónica del medio $\pm$ α coeficiente de actividad iónica medio

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|$$

m_i : molalidad del ion i.

Para disoluciones diluidas, la molalidad está relacionada con la concentración $m_i = 1000 \rho_i / (1000 - C_i)$ (1 : densidad del disolvente " 1, H₂O), luego $m_i = C_i$

Electrolitos 1:1 y disoluciones diluidas ! $I = \frac{1}{2} (c\alpha + c\alpha) = c\alpha$

$\lg \pm = - A (c\alpha)^{1/2}$

A ! cte de Debye-Hückel, valor para el agua a 25 °C es $A=0.509$ (Kgmol^{-1/2})

Esta cte se obtiene de la siguiente expresión teórica:

$$A = \frac{\sqrt{2\pi N_A \rho_1}}{2.303} \sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}\right)^3}$$

N_A = número de Abogador = $6.02205 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

ρ densidad de agua a 25 °C = 0.997 g/cm³ = 997 Kg/m³.

ϵ = permitividad dieléctrica del medio = $\epsilon_0 \epsilon_r$ ($\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$ J-1C²m⁻¹, $\epsilon_r = 78.54$, agua a 25 °C).

k_B = constante de Boltzmann = $1.38066 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹

T = temperatura absoluta = 298.15 K

3.3 Expresión final para determinar K_a a partir de α

Ya hemos visto que :

$$K_a = K'_a \pm^2$$

$\lg K_a = \lg K'_a + 2 \lg \pm$! reordenando obtenemos:

$$\lg K'a = \lg K_a - 2 \lg \pm = \lg K_a + 2 A(c\ddot{o})^{1/2}$$

- **Procedimiento experimental**

- **Disoluciones y valoraciones.**

Todas las experiencias con agua del MILLI-Q. El agua del mili-Q es de muy baja conductividad (pasa por una resina de intercambio iónico que elimina la mayoría de iones). Sin embargo, realizaremos las experiencias con agua desionizada, pues se ha comprobado que da prácticamente idénticos resultados.

Conectar el conductímetro y enchufar el baño a 25 °C. (T = Cte. pues es una determinación de K_{eq}).

- 250 mL HAc 0.1 M

AcH glacial: $r_{iq} = 99,5\%$, $\rho = 1,05 \text{ g/mL}$, Masa molar = 60.05 g/mol

$$0.1 (M) = \frac{m(g)}{60.05 \text{ g/mol} \cdot 0.25 \text{ L}}$$

! m = puros (99.5%) !

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$! V = \frac{m}{\rho} = \text{---} =$$

! x mL ! aforar a 250 mL (H₂O)

- 250 mL NaOH 0.1 M

$$0.1 (M) = \frac{m(g)}{40 \text{ g/mol} \cdot 0.25 \text{ L}}$$

! m = g

- Valoraciones.

- Valoración volumétrica de NaOH con 0.1 M con ftalato ácido de potasio (estufa) 3 veces. Masa molar (ftalato) = 204.22 g/mol ; Volumen NaOH a consumir : aprox. 20 mL ! 0.40844 g de ftalato.
- Valoración de HAc con NaOH previamente valorada (3 veces)

Volumen HAc a valorar = 20 mL

En ambas valoraciones se emplea fenolftaleína como indicador.

- **Determinación de la constante de célula del conductímetro.**

La constante de célula de un conductímetro se calcula midiendo la conductividad específica (resistencia) de una disolución de KCl de concentración y conductividad conocidas.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = L \text{ cte}$$

disolución de KCl 0.01 M (25 °C) de conductividad específica conocida.

La conductividad del KCl 0.01 M entre 20 y 30 °C, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\kappa = 1278 + (t - 20.0) 27 \text{ siendo } t \text{ la temperatura en } ^\circ\text{C}$$

$$t = 25 ^\circ\text{C} \quad \kappa (\text{KCl } 0.01 \text{ M}) = 1413 \text{ } \mu\text{S/cm}$$

• **Medida de la conductividad κ**

Preparación de las siguientes disoluciones a partir del HAc 0.1 M.

- 100 mL HAc 0.01M (10 mL HAc 0.1 M + aforar con H₂O desionizada)
- 100 mL HAc 0.005 M (5 mL HAc 0.1 M + aforar con H₂O desionizada)
- 100 mL HAc 0.002 M (2 mL HAc 0.1 M + aforar con H₂O desionizada)
- 100 mL HAc 0.001 M (1 mL HAc 0.1 M + aforar con H₂O desionizada)
- 100 mL HAc 0.0005 M (0.5 mL HAc 0.1 M + aforar con H₂O desionizada)

A partir de las valoraciones hay que recalcular la concentración de las disoluciones de HAc.

Medida de las conductividades.

Todas las medidas de conductividad hay que realizarlas a la temperatura de 25 °C. Lavar siempre la célula con agua desionizada varias veces y después con la disolución que se vaya a medir.

- Medida de la conductividad del disolvente ! $\kappa_{\text{disol.}}$ (aprox. 1–3 $\mu\text{S/cm}$)
- Medida de la conductividad de κ de las disoluciones en orden creciente de concentración.

$$\kappa_{\text{disolución}} = \kappa_{\text{solute}} + \kappa_{\text{disolvente}} ! \kappa_{\text{solute}} = \kappa_{\text{disol}} - \kappa_{\text{disolvente}}$$