

Guión de la práctica: Medida de la

conductividad de un electrolito fuerte. Estudio conductimétrico de la cinética de la hidrólisis de los ésteres en medio básico.

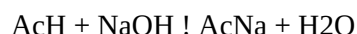
Introducción

Voy a realizar primero medidas de conductividad específica a diferentes concentraciones de un electrolito fuerte, en este caso de cloruro amónico, que pasaremos a conductividades equivalentes y con las cuales comprobaremos la ley de Onsager-kohlrausch que nos dice que para un electrolito fuerte la conductividad equivalente disminuye con el aumento de la concentración del mismo:

$$m = m_0 - A \cdot c$$

Representando esta recta hallamos también la conductividad equivalente a dilución infinita (m_0).

A continuación estudio la cinética de la hidrólisis de un éster mediante medidas conductimétricas a diferentes temperaturas tomando la medida cada minuto durante 20 minutos. Además mido la conductividad de la base que nos da la conductividad inicial de la disolución y del AcNa que nos dará la conductividad de la disolución al final cuando no haya base, tengo en cuenta que la conductividad de NaOH es más fuerte que la de AcNa por lo que en general la conductividad disminuye al transcurrir la reacción.



$$(t = 0) \quad a \quad b \quad - \quad -$$

$$(t = t) \quad a-x \quad b-x \quad x \quad x$$

Con estos resultados sacamos primero la constante de velocidad a cada temperatura viendo su variación con la temperatura y finalmente con estas constantes hallamos la energía de activación de la reacción.

- $\log t = -\log K + \log \left[\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \right]$.
- $\log K = \log A - E_a / RT$.

Resultados y cálculos teóricos

1) Calculamos la constante de la célula y medimos la conductividad variando la concentración de electrolito fuerte:

Sabiendo que la conductividad de KCl a concentración 0,1 M a una temperatura de 25°C es de 1413 S sacamos la constante de la célula y con ella la resistencia de la disolución: $K_{\text{cel}} = l / A = 0,991 \text{ cm}^{-1}$! $R = K_{\text{cel}} = 0,001413 \times 0,991$! $R = 0,001400 \text{ scm}^{-1}$.

Preparamos el NH_4Cl a 0,1 M: $n = C \cdot V$! $m = P_m \cdot C \cdot V$! $m = 53,5 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ mol/l} \times 0,1 \text{ l} = 0,535 \text{ g}$.

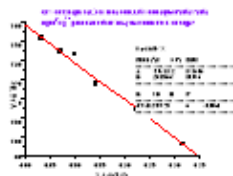
Diluimos con la disolución inicial de 0,1 M para conseguir el resto de concentraciones:

$$V_i = (C_f \cdot V_f) / C_i \quad V_i = (C_f \cdot 0,1 \text{ l}) / 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{equi} = (\times 1000) / N = (\times 1000) / [\text{NH}_4\text{Cl}] \times n$$

[NH ₄ Cl] (N)	[NH ₄ Cl] ^{1/2} (N ^{1/2})	Conductividad específica () (S cm ⁻¹)	Conductividad equivalente(equi) (Scm ⁻¹ eq.g ⁻¹ l) (medido)	Conductividad equivalente(equi) (Scm ⁻¹ eq.g ⁻¹ l)(tabulado)
0,1	0,31623	0,009610	96,1	128,69
0,05	0,22361	0,005700	114	133,22
0,02	0,14142	0,002560	128	138,25
0,01	0,10000	0,001434	143,4	141,21
0,005	0,07071	0,000725	145	134,4
0,001	0,03162	0,000152	152	146,7
0,0005	0,02236	0,000066	132	----

Ecuación de la recta a representar: demostración de la ley de Kohlrausch–Onsager ! $m = m_0 - A \cdot c$.



(Para un mejor ajuste no represento el último punto muy distante de la recta.)

$A = m_0 = 159 \pm 2 \text{ scm}^{-1}\text{eq. g}^{-1} \text{ l}$ (conductividad equivalente a dilución infinita)

$B = -A = -201,5667 ! A = 202 \pm 11 \text{ s cm}^{-1} (\text{l/eq.g})^{3/2}$

2) Medida de la conductividad de NaOH y AcNa. Medida de la conductividad a diferentes tiempos de la mezcla 100 ml de NaOH 0,01 M + 0,2 ml de éster a 21°C, 27,5°C y 31°C para hallar las constantes de velocidad y finalmente la energía de activación:

$a = [\text{Ester}] =$

$b = [\text{NaOH}] = 0,01 \text{ mol/l} \times (100 \text{ ml} / 100.2 \text{ ml}) = 0,00998 \text{ M} \times 1 \text{ eq.g/mol} = 0,00998 \text{ eq.g/l}$

$T = 21^\circ\text{C}$

	Conductividad específica () (scm ⁻¹)
--	---

NaOH	0,001897
AcNa	0,000734

$$\text{NaOH} = (\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \cdot 10^{-3} \quad \text{OH}^- - \text{Ac}^- = (\text{NaOH} - \text{AcNa}) \cdot 10^3 \text{ l} / \text{b} = 116,533 \text{ scm}^2/\text{eq.g}$$

$$\text{AcNa} = (\text{Ac}^- + \text{Na}^+) \cdot 10^{-3}$$

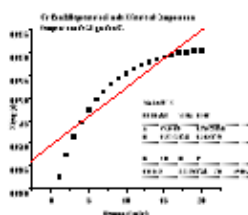
$$t=0 = (\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \cdot 10^{-3} = 0,01163 \text{ scm}^{-1}$$

$$x = (t=0 - t) \cdot 10^3 / (\text{OH}^- - \text{Ac}^-)$$

$$t=t = (\text{Na}^+ \cdot b + \text{OH}^- \cdot (b-x) + \text{Ac}^- \cdot x) \cdot 10^{-3}$$

Tiempo (minutos)	Conductividad (scm ⁻¹)	X (eq.g/l)	Tiempo (minutos)	Conductividad (scm ⁻¹)	X (eq.g/l)
1	0,001111	0,090266	11	0,000834	0,092643
2	0,001055	0,090747	12	0,000825	0,092721
3	0,001009	0,091142	13	0,000816	0,092798
4	0,000972	0,091459	14	0,000809	0,092858
5	0,000939	0,091742	15	0,000804	0,092901
6	0,000913	0,091965	16	0,000799	0,092944
7	0,000892	0,092146	17	0,000793	0,092995
8	0,000872	0,092317	18	0,000791	0,093012
9	0,000858	0,092437	19	0,000788	0,093038
10	0,000845	0,092549	20	0,000786	0,093055

Ecuación de la recta a representar: $dx / dt = K(a-x)(b-x)$! $Kt = [1/(a-b)] \ln[b(a-x)/a(b-x)]$! $\log t = -\log K + \log[[1/(a-b)] \ln[b(a-x)/a(b-x)]]$! $\log[1/(a-0,00998)] \ln[0,00998(a-x)/a(0,00998-x)] = \log K + \log t$.



$$A = \log K = 0,09095 \quad K = 1,233 \pm 0,100 \text{ seg.}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}^{-1}.$$

$$T = 27,5^{\circ}\text{C}$$

	Conductividad especifica () (scm ⁻¹)
NaOH	0,001998
AcNa	0,000803

$$\text{NaOH} = (\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \cdot 10^{-3} \quad \text{OH}^- - \text{Ac}^- = (\text{NaOH} - \text{AcNa}) \cdot 10^3 \text{ l} / b = 119,7395 \text{ scm}^2/\text{eq.g}$$

$$\text{AcNa} = (\text{Ac}^- + \text{Na}^+) \cdot 10^{-3}$$

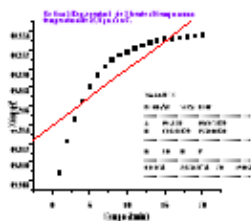
$$t=0 = (\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \cdot 10^{-3} = 0,01195 \text{ scm}^{-1}$$

$$x = (t=0 - t) \cdot 10^3 / (\text{OH}^- - \text{Ac}^-)$$

$$t=t = (\text{Na}^+ \cdot b + \text{OH}^- \cdot (b-x) + \text{Ac}^- \cdot x) \cdot 10^{-3}$$

Tiempo (minutos)	Conductividad (scm ⁻¹)	X (eq.g/l)	Tiempo (minutos)	Conductividad (scm ⁻¹)	X (eq.g/l)
1	0,001067	0,090891	11	0,000907	0,092225
2	0,001027	0,091223	12	0,000904	0,092250
3	0,000998	0,091465	13	0,000901	0,092275
4	0,000975	0,091657	14	0,000898	0,092300
5	0,000957	0,091808	15	0,000896	0,092317
6	0,000942	0,091933	16	0,000895	0,092325
7	0,000931	0,092025	17	0,000894	0,092334
8	0,000922	0,092100	18	0,000893	0,092342
9	0,000916	0,092150	19	0,000892	0,092350
10	0,000912	0,092183	20	0,000891	0,092359

Ecuación de la recta a representar: $dx / dt = K(a-x)(b-x) \quad Kt = [1/(a-b)] \ln[b(a-x)/a(b-x)] \quad \log t = -\log K + \log[1/(a-b)] \ln[b(a-x)/a(b-x)] \quad \log[1/(a-0,00998)] \ln[0,00998(a-x)/a(0,00998-x)] = \log K + \log t.$



$A = \log K = 0,09136$! $K = 1,234 \pm 0,100 \text{ seg.}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}^{-1}$.

$T = 31^\circ\text{C}$

	Conductividad específica () (scm ⁻¹)
NaOH	0,002200
AcNa	0,000850

$$\text{NaOH} = (\text{Na} + \text{OH})b10^{-3} \quad \text{OH} - \text{Ac} = (\text{NaOH} - \text{AcNa})1031 / b = 135,2705 \text{ scm}^2/\text{eq.g}$$

$$\text{AcNa} = (\text{Ac} + \text{Na})b10^{-3}$$

$$t=0 = (\text{Na}^{''+} \text{OH})b10^{-3} = 0,0135 \text{ scm}^{-1}$$

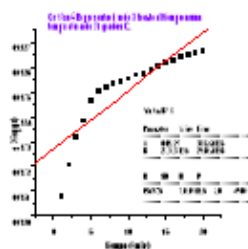
$$x = (t=0 - t)103 / (\text{OH} - \text{Ac})$$

$$t=t = (\text{Na}'' .b + \text{OH} .(b-x) + \text{Ac} X)10^{-3}$$

Tiempo (minutos)	Conductividad (scm ⁻¹)	X (eq.g/l)	Tiempo (minutos)	Conductividad (scm ⁻¹)	X (eq.g/l)
1	0,001044	0,092082	11	0,000978	0,092570
2	0,001027	0,092208	12	0,000977	0,092577
3	0,001012	0,092319	13	0,000975	0,092592
4	0,001003	0,092385	14	0,000973	0,092607
5	0,000992	0,092467	15	0,000971	0,092622
6	0,000987	0,092504	16	0,000970	0,092629
7	0,000985	0,092518	17	0,000968	0,092644
8	0,000983	0,092533	18	0,000967	0,092651
9	0,000982	0,092541	19	0,000966	0,092659

10	0,000980	0,092556	20	0,000965	0,092666
----	----------	----------	----	----------	----------

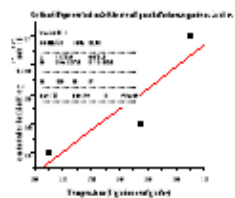
Ecuación de la recta a representar: $dx / dt = K(a-x)(b-x)$! $Kt = [1/(a-b)] \ln[b(a-x)/a(b-x)]$! $\log t = -\log K + \log[1/(a-b)] \ln[b(a-x)/a(b-x)]$! $\log[1/(a-0,00998)] \ln[0,00998(a-x)/a(0,00998-x)] = \log K + \log t$.



$A = \log K = ! K = 1,237 \pm 0,100 \text{ seg.}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}^{-1}$.

Temperatura	21°C	27,5°C	31°C
Constante de velocidad de reacción (seg. ⁻¹ mol ⁻¹ l ⁻¹ .)	1,233	1,234	1,237

Ecuación de la recta a representar: $K = A \exp(-E_a / RT)$! $\log K = \log A - E_a / RT$.



$A = \log A = 1,22489 ! A = 16,8 \pm 0,1 \text{ l mol}^{-1} \text{ seg.}^{-1}.$

$B = R/Ea = 3,68932 \times 10^{-4} ! Ea = 222 \pm 46 \text{ KJ mol}^{-1}$