

QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I.**2012-II****Examen: Conductimetría analítica.****Dr. Alejandro Baeza****Resolución breve****Planteamiento del sistema en estudio**

El producto de una síntesis es un ácido carboxílico, RCOOH, cuyo control de pureza se valora por medio de una titulación con monitoreo conductimétrico. Se propone titular con NaOH y/o con NH₃ o bien con NaOH pero en presencia de un exceso de NH₃, y seleccionar las mejores condiciones de titulación.

$$\log\left(\frac{K_a}{C_0}\right) = -2$$

Datos:

Ión:	RCOO ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	H ⁺	OH ⁻
λ⁰ (S eq⁻¹cm²):	40	70	50	360	200

Preguntas

En la misma hoja de papel milimetrado elaborar las gráficas:

$$\Psi = f(f) \quad \text{para} \quad F_{\text{RCOOH}} = C_0, \text{ titulación con NaOH}$$

$$\Psi = f(f) \quad \text{para} \quad F_{\text{RCOOH}} = C_0, \text{ titulación con NH}_3.$$

$$\Psi = f(f) \quad \text{para} \quad F_{\text{RCOOH}} = C_0, \quad F_{\text{NH}_3} = 100C_0.$$

Para:

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_i}{\Lambda_0}\right) \quad f = \left(\frac{n_{agr}}{n_0}\right)$$

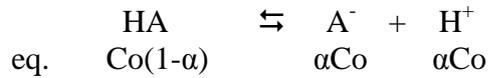
Sobre la gráfica escribir las coordenadas (x,y) para sendas titulaciones para 0%, 100% y 200% del proceso (seis puntos).

Indicar sobre la gráfica con una marca (✓) la mejor curva para la detección del punto final experimental.

NOTA: Entregar **solamente** la hoja de papel milimetrado con la figura solicitada **A TINTA, con pie de figura, nombre y fecha, asignatura y semestre.**

(A) Titulación de RCOOH, simbolizado como HA, por adiciones fC_0 de NaOH:

Para $f = 0$, la conductividad está dada por la disociación del ácido carboxílico:



$$\text{Por tanto:} \quad \kappa = \lambda_{\text{A}^-}^0 (\alpha C_0) + \lambda_{\text{H}^+}^0 (\alpha C_0) = \alpha \Lambda_{\text{HA}}^0 C_0$$

$$\left(\frac{\kappa}{C_0}\right) = \Lambda_0 = \alpha \Lambda_{\text{HA}}^0$$

Dado que $\log\left(\frac{K_a}{C_0}\right) = -2$, $\left(\frac{K_a}{C_0}\right) = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = 0.01$, de donde $\alpha = 0.1$, por lo que el valor inicial de la conductividad equivalente es:

$$\Lambda_0 = \alpha \Lambda_{\text{HA}}^0 = (0.1)(360 + 40) = 40 \text{ (S eq}^{-1}\text{cm}^2\text{)}$$

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_0}{\Lambda_0}\right) = 1 \text{ para } f = 0.$$

Para $f = 1$, se ha producido a la equivalencia NaA, por tanto se deduce:

$$\left(\frac{\kappa}{C_0}\right) = \Lambda_1 = \Lambda_{\text{NaA}}^0 = (\lambda_{\text{A}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0) = (40 + 50) = 90 \text{ (S eq}^{-1}\text{cm}^2\text{)}$$

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_0}\right) = \frac{90}{40} = 2.25, \text{ para } f = 1.$$

Para $f = 2$, se ha acumulado NaA y un exceso de NaOH igual a C_0 , la conductividad equivalente está dada por la mezcla de ambos electrolitos:

$$\left(\frac{\kappa}{C_0}\right) = \Lambda_2 = \Lambda_{\text{NaA}}^0 + \Lambda_{\text{NaOH}}^0 = (\lambda_{\text{A}^-}^0 + 2\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0) = 340 \text{ (S eq}^{-1}\text{cm}^2\text{)}$$

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_2}{\Lambda_0}\right) = \frac{340}{40} = 8.5, \text{ para } f = 2.$$

(B) Titulación de RCOOH, simbolizado como HA, por adiciones fC_0 de NH_3 .

Como en el caso anterior para $f = 0$, la conductividad está dada por la disociación del ácido carboxílico:

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_0}{\Lambda_0}\right) = \frac{40}{40} = 1 \text{ para } f = 0.$$

Para $f = 1$, se ha producido a la equivalencia la sal de amonio del ácido carboxílico, NH_4A , por tanto la conductividad está dada por esta sal:

$$\left(\frac{\kappa}{C_0}\right) = \Lambda_1 = \Lambda_{\text{NH}_4\text{A}}^0 = (\lambda_{\text{A}^-}^0 + \lambda_{\text{NH}_4^+}^0) = (40 + 70) = 110 \text{ (S eq}^{-1}\text{cm}^2\text{)}$$

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_0}\right) = \frac{110}{40} = 2.75, \text{ para } f = 1.$$

Para $f = 2$, se ha acumulado NaA y un exceso de NH_3 no aumenta la conductividad de la disolución por lo que:

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_0}\right) = \frac{110}{40} = 2.75, \text{ para } f = 2.$$

(C) Titulación de RCOOH, simbolizado como HA, por adiciones fC_0 de NaOH en presencia de un exceso de NH_3 , $100C_0$.

Al mezclar desde un inicio HA C_0 con NH_3 en exceso se produce la sal de amonio del ácido carboxílico, NH_4A , a concentración C_0 la cual determina la conductividad equivalente inicial.

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_0}{\Lambda_0}\right) = \frac{110}{110} = 1 \text{ para } f = 0.$$

Para $f = 1$, se ha producido a la equivalencia la sal de sodio del ácido carboxílico, NaA, por tanto la conductividad está dada por esta sal:

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_0}\right) = \frac{90}{110} = 0.82 \text{ para } f = 1.$$

Para $f = 2$, se ha acumulado NaA y un exceso de NaOH igual a C_0 , la conductividad equivalente está dada por la mezcla de ambos electrolitos:

$$\Psi = \left(\frac{\Lambda_2}{\Lambda_0}\right) = \frac{340}{110} = 3.1, \text{ para } f = 2.$$

Resumiendo:

	$f = 0$	1	2	$m_1 \rightarrow m_2$
(A)	1	2.3	8.5	(+) \rightarrow (+)
(B)	1	2.8	2.8	(+) \rightarrow (0)
(C)	1	0.82	3.1	(-) \rightarrow (+) ✓

