

**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 NH<sub>3</sub> o bien con NaOH pero en presencia de un exceso de NH<sub>3</sub>, y seleccionar las mejores condiciones de titulación.

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

Datos:

<b>Ión:</b>	RCOO <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>λ<sup>0</sup> (S eq<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>):</b>	<b>40</b>	<b>70</b>	<b>50</b>	<b>360</b>	<b>200</b>

**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:

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

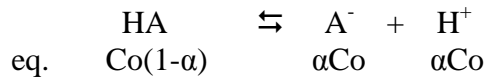
Sobre la gráfica escribir las coordenadas (x,y) para sendas titulaciones para 0%, 100% y 200% del proceso (seis puntos).

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  $\text{NH}_3$ .

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,  $\text{NH}_4\text{A}$ , 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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$ ,  $100C_0$ .

Al mezclar desde un inicio HA  $C_0$  con  $\text{NH}_3$  en exceso se produce la sal de amonio del ácido carboxílico,  $\text{NH}_4\text{A}$ , 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	(-) $\rightarrow$ (+) ✓

