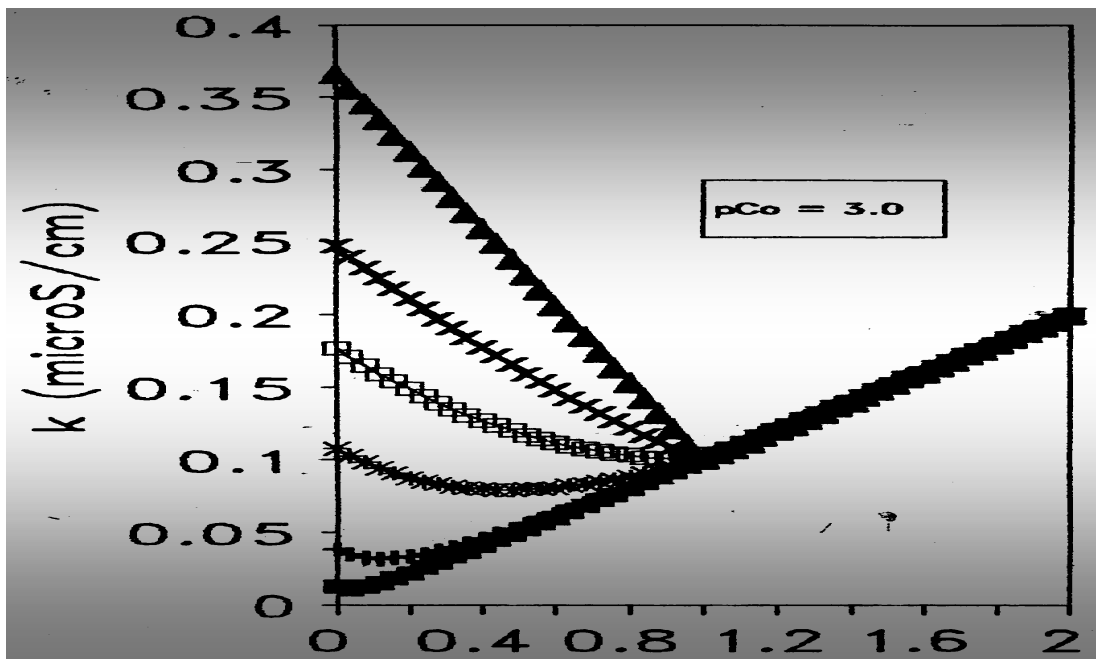




# FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

## QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I DOCUMENTO DE APOYO



# CONDUCTIMETRÍA

Dr. Alejandro Baeza  
1992

<http://mx.geocities.com/electroquimika>

## ELECTROQUIMICA ANALITICA

## CONDUCTIMETRIA

M. en C. Alejandro Baeza

DOCUMENTO DE APOYO

## CONTENIDO:

INTRODUCCION.	1
<b>1.0 Principios teóricos</b>	<b>2</b>
1.1 Los electrolitos	3
1.2 Relaciones fundamentales	3
1.3 Disociación electrolítica	6
1.4 Aproximaciones al cálculo	8
1.5 Tablas de conductividades molares límites.	10
1.6 Formulario	14
<b>2.0 Aplicaciones a los sistemas de monitoreo.</b>	
2.1 Las valoraciones.	
2.1.1 Predicción de las valoraciones ácido-base.	
I) Caso de los sistemas nivelados.	17
1) Procesos de reacción.	
2) Predicción de la reacción de valoración.	
3) Tablas de variación de especies.	
4) Cálculo de $\alpha = f(v)$ y $\alpha = f(x)$ .	19
4a) Efecto de la dilución.	22
4b) Aproximación gráfica.	26
5) Validez de $[\Lambda]_{co} = f(x)$	28
6) Validez de $\Lambda^{\circ} \cong \Lambda^{\circ}(V_o/V_T)$	32
7) Determinación experimental del punto final	35
8) Corrección por dilución y gráficas $\Delta\alpha/\Delta v$	37
II) Sistemas no nivelados.	
1) Procesos de reacción y predicción de las reacciones.	41
2) Tabla de variación de especies.	42
3) Cálculo de $\alpha = f(x)$	43

UNAM.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

1992

## INTRODUCCION

El estudio del conjunto de eventos que ocurren en soluciones iónicas al ser sometidas a un campo eléctrico alterno, así como la aplicación de dicho estudio en la caracterización de los fenómenos en solución y en el monitoreo de especies, constituye una parte fundamental de la Electroquímica Analítica, conocida como *conductimetría*.

Así las aplicaciones de la conductimetría pueden agruparse en dos grandes áreas de estudio:

*Estudio de los fenómenos en solución:* disociación electrolítica, equilibrio químico.

*Estudio de los sistemas de cuantificación y monitoreo de especies en solución:* curvas de calibración, operaciones químicas de valoración.

Es posible generalizar los fenómenos gracias a leyes fisicoquímicas ya establecidas: la ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones y la ley de dilución de Ostwald. El conocimiento de dichas leyes permite establecer las condiciones adecuadas de trabajo experimental.

Por otro lado, la predicción cuantitativa de los fenómenos puede llevarse a cabo gracias a que actualmente, es posible encontrar en la literatura datos de parámetros termodinámicos tales como, los valores de conductividad equivalente límite de diversos iones, tanto en solución acuosa como no acuosa. Dicha información, aunada a un adecuado seguimiento de las condiciones operatorias necesarias, permite correlacionar la información experimental y los principios teóricos con un buen grado de exactitud.

En general, la práctica de la conductimetría no especializada requiere de las siguientes condiciones de trabajo:

- Concentraciones bajas de los analitos. Ya que para concentraciones elevadas, se hace necesario efectuar correcciones, evaluando coeficientes de actividad. El orden de concentración es el habitualmente usado en Química Analítica.

- La imposición de potencial se efectúa por medio de electrodos inatacables de posición fija. Tal imposición es alterna con una frecuencia de 60 a 1000 Hz. La imposición de un potencial alterno, evita que se verifiquen posibles reacciones electroquímicas.

- Control adecuado de la temperatura, sobre todo si se persigue la determinación de parámetros termodinámicos.

## 1.0 Principios teóricos

### 1.1 Los electrolitos

Las disoluciones iónicas se comportan como conductores eléctricos bajo un campo eléctrico por el hecho de conducir cargas y debido a que el transporte de éstas se efectúa gracias a la presencia de iones en el medio, es decir, al medio iónico.

Los medios iónicos se conocen como *electrolitos*. Se pueden producir diversos tipos de medios iónicos o electrolitos, dependiendo de las sustancias que los formen. En general las sustancias se pueden clasificar desde el punto de vista de los medios iónicos, en dos grupos:

*Electrolitos verdaderos o ionóforos*: Son sustancias que en estado puro están formadas por iones unidos por fuerzas electrostáticas, en una red cristalina bien definida. Estas sustancias no necesitan interaccionar con otras para estar en forma ionizada. Tal es el caso de las sales del tipo NaCl, KCl, etc.

*Electrolitos potenciales o ionógenos*: Son sustancias que en estado puro no están ionizadas, o bien presentan una ionización despreciable. Estas sustancias, por sí solas, no producen un medio iónico, por lo que necesitan interaccionar con un ionóforo, o bien con otro ionógeno para generar un medio iónico adecuado.

En Electroquímica Analítica, los medios iónicos de interés están constituidos por la combinación de dos o más electrolitos. Dichas combinaciones se conocen como las *disoluciones electrolíticas*.

Las disoluciones electrolíticas de uso común están constituidas por la combinación de:

- a) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por la separación de la red cristalina iónica debido a las propiedades eléctricas del disolvente (interacción fisicoquímica); tal es el caso de una disolución de NaCl en agua.

- b) Uno o varios electrolitos potenciales, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por el intercambio de partículas en solución, generando iones con una cuantitatividad determinada por la fuerza relativa de los donadores y receptores (interacción química); tal es el caso de los ácidos y las bases en el agua.
- c) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito verdadero. El medio iónico lo proporcionan los mismos iones que constituyen los componentes mezclados; tal es el caso de las sales fundidas.

En particular, las disoluciones electrolíticas acuosas pueden clasificarse de la manera siguiente:

- a) Disoluciones de electrolitos verdaderos o ionóforos, en éstas los electrolitos *están totalmente* disociados.
- b) Disoluciones de electrolitos potenciales o ionógenos, en las cuales electrolitos *pueden encontrarse casi totalmente* disociados (electrolitos fuertes); disociados *muy poco* (electrolitos débiles); o bien presentar una disociación moderada (electrolitos de fuerza media).

Cabe hacer notar que frecuentemente se encuentra en la literatura que la clasificación de los electrolitos incluye dentro de los electrolitos fuertes a los verdaderos. Dicha clasificación no es muy conveniente, ya que no considera las reacciones químicas entre el soluto y el disolvente. La clasificación presentada arriba obedece a criterios de estructura química por lo que es más general y no excluye todas las posibilidades de interacciones entre los electrolitos, tanto químicas como fisicoquímicas.

## 1.2 Relaciones fundamentales

La conductimetría se basa en el hecho de que las soluciones electrolíticas se comportan como conductores eléctricos donde los iones en solución son los responsables del transporte de cargas. Como conductor obedece a la ley de Ohm, dicha conducción se verifica en el volumen de solución delimitado por la distancia entre dos electrodos, de posición fija:

[ DIBUJO DE CELDA DE CONDUCTIVIDAD ]

VER ANEXO I AL FINAL DEL DOCUMENTO

La resistencia eléctrica esta dada por:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

$\rho$  = resistividad eléctrica  
 $l$  = longitud entre los electrodos  
 $A$  = area de los electrodos

Las unidades de la resistencia están dadas en ohmios,  $\Omega$ , y la resistividad, en  $\Omega\text{cm}$ . La relación longitud/área es característica de cada arreglo de electrodos y se denomina constante de celda conductimétrica,  $k_c$ .

Se define la conductancia como el inverso de la resistencia de la disolución,  $L = (1/R)$ , y la conductividad específica como el inverso de la resistividad,  $\kappa = (1/\rho)$ :

$$L = \frac{\kappa}{k_c} = \frac{1}{R} \dots\dots\dots(1.2.a)$$

Las unidades de la conductancia están dadas en *siemens*,  $S = \Omega^{-1}$ , y la conductividad, en  $S/\text{cm}$ .

La relación entre la conductividad y la concentración se define por medio de la *conductividad molar o equivalente*, dependiendo de las unidades usadas para la concentración, de la siguiente manera:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C_0} \quad (C_0 = \text{mol/l}) \dots\dots\dots(1.2.b)$$

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{N} \quad (N = \text{eq/l})$$

El equivalente en conductimetría, a diferencia del equivalente químico, sólo depende de la carga del ión,  $z$ , en cuestión:

$$1 \text{ eq} = 1 \text{ mol}/z$$

La conductividad molar tiene en consecuencia las siguientes unidades:

$$\frac{S/\text{cm}}{\text{mol/l}}$$

Es conveniente expresar la concentración en mol/cm<sup>3</sup> para simplificar la expresión anterior de unidades. Considerando que 1 l = 1 dm<sup>3</sup> = 1000 cm<sup>3</sup>, puede substituirse l por 1000 cm<sup>3</sup>, quedando el análisis dimensional de la siguiente manera:

$$\frac{S/cm}{mol/1000cm^3} = \frac{1000 S cm^2}{mol}$$

por lo que la conductividad molar se expresa de la siguiente manera:

$$\Lambda_m = \frac{1000}{C_0} \frac{\kappa}{\text{cm}^2} \quad \text{si} \quad (C_0 = \text{mol/litro}) \dots(1.2.c)$$

$$\text{ó} \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{C} \quad \text{si} \quad (C = \text{mol/cm}^3)$$

las unidades de  $\Lambda$  quedan entonces dadas en S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, y para  $\Lambda_{eq}$ :

$$\Lambda_{eq} = \frac{1000}{N} \frac{\kappa}{\text{cm}^2} \quad \text{si} \quad N = \text{eq/litro}$$

En esta obra se trabajará con concentraciones molares por lo que la expresión de  $\Lambda$  se referirá a la conductividad molar.

La relación de la resistencia eléctrica de una disolución electrolítica y la concentración del soluto iónico en solución, se establece gracias a las ecuaciones 1.2.a y 1.2.c :

$$\frac{1}{R} = L = \frac{\Lambda C_0}{1000 k_c} \dots\dots\dots(1.2.d)$$

De esta manera, si se mide la conductancia o la resistencia de las soluciones, es fácil calcular la conductividad de éstas por medio de la concentración y el valor de constante de celda:

$$\Lambda = \frac{L k_c}{C_0} 1000 = \frac{\kappa}{C_0} 1000 \dots\dots(1.2.e)$$

en unidades S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

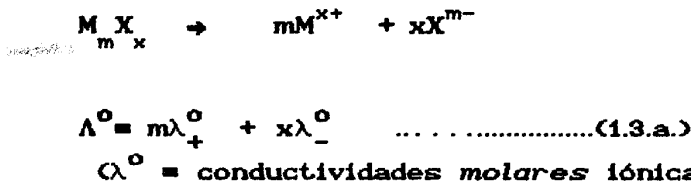
1.3 Disociación electrolítica

Kohirausch demostró empíricamente que la conductividad de las soluciones de electrolitos verdaderos y fuertes varía linealmente con la raíz cuadrada de la concentración total del electrolito,  $C_0^{1/2}$ , según:

$$\Lambda = b - m C_0^{1/2}$$

La pendiente  $m$  es una constante que depende de la naturaleza del electrolito, y la ordenada al origen  $b$  es un parámetro constante que representa la conductividad a dilución infinita, es decir, cuando  $C \rightarrow 0$ .

Kohirausch también demuestra que para disoluciones muy diluidas cada ión constituyente del electrolito conduce cargas de manera independiente, por lo que la conductividad molar equivalente límite puede expresarse como la suma de los valores de conductividad molar límite de cada ión:

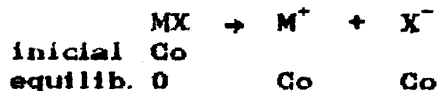


Usualmente, se representa la relación de Kohirausch de la siguiente manera:

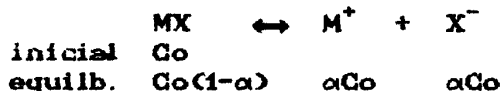
$$\Lambda = \Lambda^0 - \mathcal{K} C_0^{1/2} \dots\dots\dots(1.3.b)$$

En el caso de los electrolitos de fuerza media o débiles, es necesario considerar la concentración efectiva de los iones en solución, ya que a diferencia de los electrolitos verdaderos la disociación iónica no es total. Comparativamente:

electrolitos verdaderos:



electrolitos potenciales:





Si se combinan las ecuaciones 1.2.c y la 1.3.b pueden compararse las expresiones de conductividades molares de los electrolitos verdaderos y de los electrolitos potenciales, en función de la concentración molar y el valor de conductividad molar límite, propuesto por Kohlrausch:

electrolitos verdaderos:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C_0} \frac{1000}{C_0} = \Lambda^0 - \kappa C_0^{1/2} \dots\dots\dots(1.3.c)$$

electrolitos potenciales:

$$\frac{\Lambda}{\alpha} = \frac{\kappa}{\alpha C_0} \frac{1000}{\alpha C_0} = \Lambda^0 - \kappa \alpha^{1/2} C_0^{1/2}$$

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 - \kappa \alpha^{3/2} C_0^{1/2} \dots\dots\dots(1.3.d)$$

De la ecuación 1.3.d se observa que la relación entre la conductividad y la  $C_0^{1/2}$  para los electrolitos potenciales no es lineal, ya que depende del grado de disociación,  $\alpha$ .

La Ley de Ostwald predice la variación de  $\alpha$  con la concentración:

$$\frac{K_d}{C_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \dots\dots\dots(1.3.e)$$

la variación del grado de disociación con la concentración del electrolito no es lineal y, en consecuencia, la variación de  $\Lambda$  tampoco lo es.

La siguiente figura, 1.3.a: muestra la variación de  $\Lambda$  con  $C^{1/2}$  para un electrolito verdadero y un electrolito potencial.

[ FIGURA DE KOLHRAUSCH ]

**VER ANEXO II AL FINAL DEL DOCUMENTO**

1.4 Aproximaciones al cálculo

En el apartado anterior, se han desarrollado las ecuaciones que permiten predecir la conductividad de las disoluciones electrolíticas y su relación con parámetros teóricos como la conductividad molar límite,  $\Lambda^\circ$ .

En la literatura, se encuentran reportados los valores de  $\lambda^\circ$  equivalente o molar, para un gran número de iones en disolución acuosa y menos frecuente para disoluciones no acuosas.

Rigurosamente, el cálculo teórico de la conductividad de una disolución requiere del conocimiento del valor de  $\Lambda^\circ$ , así como de la constante  $\kappa$  de la relación de Kohlrausch:

para un electrolito verdadero:

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa c L}{C_0} = \frac{1000 \kappa}{C_0} = \Lambda^\circ - \kappa C_0^{1/2} \dots (1.4.a)$$

$$\kappa = \frac{C_0 \Lambda^\circ}{1000} - \frac{\kappa C_0^{3/2}}{1000} \dots (1.4.b)$$

Para disoluciones muy diluidas es posible despreciar el término de  $\kappa C_0^{1/2}$  y confundir  $\Lambda$  con  $\Lambda^\circ$ . Por ejemplo para el KCl el valor de la constante de Kohlrausch es  $91.71 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{1/2}$ , y la conductividad molar límite tiene el valor de  $149.8 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , ambos a  $25^\circ$ , el cálculo de  $\Lambda$  para diferentes concentraciones molares de KCl arroja los siguientes resultados:

$$\Lambda = 149.8 - 91.71 C_0^{1/2}$$

$C_0$ (mol/l)	$C_0^{1/2}$ ( $\text{M}^{1/2}$ )	$\Lambda$ ( $\text{Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
0.0001	0.01	148.88
0.001	0.03	146.90
0.01	0.10	140.69
0.1	0.32	120.80

De los resultados anteriores, se observa que, a medida que la concentración aumenta, el valor de la conductividad molar de la disolución se aleja del valor de  $\Lambda^\circ = 149.8$ ; en efecto:

$C_0$ (M)	$\Delta\Lambda = (\Lambda^\circ - \Lambda)$	% diferencia
0.0001	0.92	0.61
0.001	2.90	1.94
0.01	9.17	6.12
0.1	29.00	19.36

Los valores de conductividad molar calculados con la ecuación de Kohlrausch son menores a los obtenidos experimentalmente, ya que no consideran los efectos de interacción ión-ión y ión-disolvente.

Dicha influencia es predecible por la relación de Debye-Hückel-Onsager:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ)C_0^{1/2} \dots\dots\dots(1.4.c)$$

valores de A y B son constantes determinadas empíricamente.

Para disoluciones diluidas, la diferencia entre el valor calculado con la relación de Kohlrausch y la relación Debye-Hückel-Onsager no excede del 10%.

Más aún, los valores determinados experimentalmente son mayores a los calculados con la ecuación más exacta 1.4.c, por lo que confundir  $\Lambda$  con  $\Lambda^\circ$  no implica errores muy grandes en la predicción de los valores de conductividad molar de las disoluciones electrolíticas.

Es posible, en consecuencia, proponer lo siguiente:

$$x \cong \frac{\Lambda^\circ C_0}{1000} = \frac{(m\lambda_+^\circ + x\lambda_-^\circ)C_0}{1000} \dots\dots(1.4.d)$$

para:

$$\Lambda_{m,x}^\circ; \quad C_0 \text{ (mol/l);} \quad x = L K_c .$$

$$\lambda^\circ \text{ (S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ )} .$$

Si se conocen los valores de  $\lambda^\circ$  molares o equivalentes, es posible calcular el valor de la conductividad de las disoluciones electrolíticas para predecir y/o explicar los fenómenos en disolución, involucrados en los diversos sistemas de caracterización, monitoreo y medida conductimétricos.

## 1.5 Tablas de conductividades molares límite iónicas

Fuente de información: "Lange. Manual de Química." John A. Dean. Tomo II. Decimotercera edición. Mc.Graw Hill. 1989.

A 25°C:

cationes inorgánicos	$\lambda^{\circ}$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
Ag <sup>+</sup>	61.9
Al <sup>3+</sup>	183.0
Ba <sup>2+</sup>	127.8
Be <sup>2+</sup>	90.0
Ca <sup>2+</sup>	119.0
Cd <sup>2+</sup>	108.0
Ce <sup>3+</sup>	210.0
Co <sup>2+</sup>	106.0
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	300.0
Co(en) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	224.1
Cr <sup>3+</sup>	201.0
Cs <sup>+</sup>	77.3
Cu <sup>2+</sup>	110.0
Dy <sup>3+</sup>	197.1
Er <sup>3+</sup>	198.0
Eu <sup>3+</sup>	203.7
Fe <sup>2+</sup>	108.0
Fe <sup>3+</sup>	204.0
Gd <sup>3+</sup>	202.2
H <sup>+</sup>	349.8
Hg <sup>2+</sup>	106.0
Ho <sup>3+</sup>	198.9
K <sup>+</sup>	73.5
La <sup>3+</sup>	208.8
Li <sup>+</sup>	38.7
Mg <sup>2+</sup>	106.1
Mn <sup>2+</sup>	107.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	59.0
Na <sup>+</sup>	50.1
Nd <sup>3+</sup>	208.8
Ni <sup>2+</sup>	100.0
Pb <sup>2+</sup>	142.0
Pr <sup>3+</sup>	208.8
Ra <sup>2+</sup>	193.6
Rb <sup>+</sup>	77.8

Sc <sup>3+</sup>	194.1
Sm <sup>3+</sup>	205.5
Sr <sup>2+</sup>	118.9
Tl <sup>+</sup>	76.0
Tm <sup>3+</sup>	196.5
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	64.0
Y <sup>3+</sup>	186.0
Yb <sup>3+</sup>	195.6
Zn <sup>2+</sup>	105.6

**aniones inorganicos**

$\lambda^{\circ} (\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1})$

Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	50.0
Au(CN) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36.0
B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	21.0
Br <sup>-</sup>	78.1
Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>	43.0
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.8
Cl <sup>-</sup>	76.4
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	52.0
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.6
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.9
CN <sup>-</sup>	78.0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	144.0
Co(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	296.7
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	170.0
F <sup>-</sup>	54.4
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	444.0
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	303.0
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	34.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5
HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	75.0

$\text{HPO}_4^{2-}$	114.0
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	33.0
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$	46.0
$\text{HS}^-$	65.0
$\text{HSO}_3^-$	50.0
$\text{HSO}_4^-$	50.0
$\text{H}_2\text{SbO}_4^-$	31.0
$\text{I}^-$	76.8
$\text{IO}_3^-$	40.5
$\text{IO}_4^-$	54.5
$\text{NO}_2^-$	71.8
$\text{NO}_3^-$	71.4
$\text{NH}_2\text{SO}_3^-$	48.6
$\text{N}_3^-$	69.0
$\text{CNO}^-$	64.6
$\text{OH}^-$	198.6
$\text{PF}_6^-$	56.9
$\text{PO}_3\text{F}^{2-}$	126.6
$\text{PO}_4^{3-}$	207.0
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	325.6
$\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$	250.8
$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	545.0
$\text{ReO}_4^-$	54.7
$\text{SCN}^-$	66.0
$\text{SeCN}^-$	64.7

<b>cationes orgánicas</b>	$\lambda^{\circ}(\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1})$
i-butilamonio	38.0
n-decilpiridinio	29.5
dietilamonio	42.0
dimetilamonio	51.5
dipropilamonio	30.1
n-dodecilamonio	23.8
etilamonio	47.2
etiltrimetilamonio	40.5
histidil	23.0
metilamonio	58.3
piperidinio	37.2
pirilamonio	24.3
propilamonio	40.8
tetra-n-butilamonio	19.1
tetra-n-propilamonio	23.5
tetraetilamonio	33.0
tetrametilamonio	45.3
triethylamonio	34.3
triethylsulfonio	36.1
trimetilamonio	46.6
trimethylsulfonio	51.4
tripropilamonio	26.1

<b>aniones orgánicas</b>	$\lambda^{\circ}(\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1})$
acetato	40.9
p-anisato	29.0
azelato <sup>2-</sup>	81.2
benzoato	32.4
bromobenzoato	30.0
n-butilrato	32.6
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	149.6
cianoacetato	41.8
ciclohexano carboxilato	28.7
cittrato <sup>3-</sup>	210.6
cittrato diácido	30.0
cloroacetato	39.7
clorobenzoato	33.0
$\alpha$ -crotonato	33.2
decil sulfonato	26.0
dicloroacetato	38.3
diethyl barbiturato <sup>2-</sup>	52.6
dimetil malonato <sup>2-</sup>	98.8
3,5-dinitrobenzoato	28.3
dodecil sulfonato	24.0
etil malonato	49.3

etil sulfonato	39.6
fenil acetato	30.6
fluoro benzoato	33.0
formato	54.6
$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	40.2
lactato	38.8
malonato <sup>2-</sup>	130.6
metil sulfonato	48.8
octil sulfonato	29.0
picrato	30.2
propil sulfonato	37.1
propionato	35.8
salicilato	36.0
suberato <sup>2-</sup>	72.0
succinato <sup>2-</sup>	117.6
sulfonato	43.1
tartrato <sup>2-</sup>	128.0
tricloroacetato	36.6

## 1.6 Formulario.

### Símbolos y unidades:

- R** = resistencia, ohmios,  $\Omega$ .  
**L** = conductancia, siemens,  $S, \Omega^{-1}$ .  
 **$\kappa$**  = conductividad específica,  $S \text{ cm}^{-1}$ .  
 **$k_c$**  = constante de celda,  $\text{cm}^{-1}$ .  
 **$C_0$**  = concentración molar,  $\text{mol/l}$ .  
**C** = concentración,  $\text{mol/cm}^3$ .  
**N** = normalidad,  $\text{eq/l}$ .  
 **$\Lambda_m$**  = conductividad molar,  $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .  
 **$\Lambda_{eq}$**  = conductividad equivalente,  $S \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ .  
 **$\Lambda_m^\circ$**  = conductividad molar límite,  $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .  
 **$\Lambda_{eq}^\circ$**  = conductividad equivalente límite,  $S \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ .  
 **$\lambda_m^\circ$**  = conductividad molar límite iónica,  $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .  
 **$\mathcal{K}$**  = constante de Kohlrausch,  $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} / M^{1/2}$ .  
**A** = constante de Debye-Hückel-Onsager,  $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} / M^{1/2}$ .  
**B** = constante de Debye-Hückel-Onsager,  $M^{1/2}$ .  
**Kd** = constante de disociación (unidades según la reacción).  
 **$\alpha$**  = grado de disociación, adimensional.



**Ecuaciones:**

$$L = -\frac{x}{k_c} = -\frac{1}{R} \dots\dots\dots 1.2.a$$

$$\Lambda_m = -\frac{x}{C_0} \dots\dots\dots 1.2.b$$

$$\Lambda_m = \frac{1000-x}{C_0} \dots\dots\dots 1.2.c$$

$$-\frac{1}{R} = L = -\frac{\Lambda C_0}{1000 k_c} \dots\dots\dots 1.2.d$$

$$\Lambda = -\frac{L k_c}{C_0} = -\frac{1000-x}{C_0} \dots\dots\dots 1.2.e$$

$$\Lambda^{\circ} = m\lambda^{\circ} + x\lambda^{\circ} \dots\dots\dots 1.3.a$$

$$\Lambda_m = \Lambda^{\circ} - x C_0^{1/2} \dots\dots\dots 1.3.b$$

$$\Lambda = -\frac{1000-x}{C_0} = \Lambda^{\circ} - x C_0^{1/2} \dots\dots\dots 1.3.c$$

$$\Lambda = \alpha\Lambda^{\circ} - \alpha^{3/2} x C_0^{1/2} \dots\dots\dots 1.3.d$$

$$-\frac{Kd}{C_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \dots\dots\dots 1.3.e$$

$$\Lambda = -\frac{1000-k_c}{C_0} L = \frac{1000-x}{C_0} = \Lambda^{\circ} - x C_0^{1/2} \dots\dots\dots 1.4.a$$

$$x = -\frac{C_0 \Lambda^{\circ}}{1000} - \frac{x C_0^{3/2}}{1000} \dots\dots\dots 1.4.b$$

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - (A + B\Lambda^{\circ}) C_0^{1/2} \dots\dots\dots 1.4.c$$

$$x \cong -\frac{\Lambda^{\circ} C_0}{1000} = -\frac{(m\lambda^{\circ} + x\lambda^{\circ}) C_0}{1000} \dots\dots\dots 1.4.d$$

## 2.0 Aplicaciones a los sistemas de monitoreo.

### 2.1 Las valoraciones.

La medición de la conductividad de una disolución en el transcurso de una operación química de valoración permite poner en evidencia el punto final de valoración.

En particular el monitoreo del punto final por medición conductimétrica es usado en disoluciones muy diluidas. Por ejemplo las valoraciones de los ácidos y las bases en concentraciones entre  $100 \mu\text{M}$  y  $1 \mu\text{M}$  cuya detección es difícil por medición potenciométrica del pH pueden efectuarse conductimétricamente.

Las valoraciones de formación de complejos solubles e insolubles pueden monitorearse y así evitar el uso de electrodos selectivos de iones los cuales requieren condiciones operatorias más estrictas.

En general las valoraciones de óxido-reducción no son monitoreables por conductimetría ya que los medios de reacción necesarios para asegurar una buena cuantitatividad requieren de la presencia de medios ácidos concentrados. La alta concentración y movilidad del ión  $\text{H}^+$  no permite diferenciar los cambios en la conductividad de los iones de interés durante la valoración.

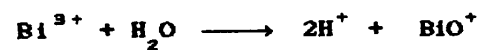
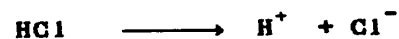
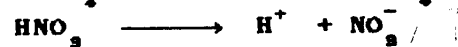
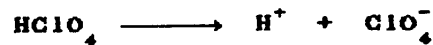
En los apartados siguientes se analizan las características más importantes de las valoraciones conductimétricas en general y en los capítulos dedicados a los trabajos prácticos y problemas resueltos se analizan diversos casos particulares.

#### 2.1.1 Predicción de las valoraciones conductimétricas ácido-base.

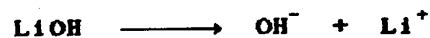
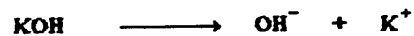
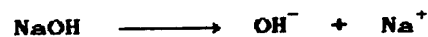
##### I) Caso de los sistemas nivelados.

En el agua como disolvente los sistemas nivelados corresponden a los ácidos que liberan o generan *totalmente* al ión  $\text{H}^+$ , y a las bases que liberan o generan *totalmente* al ión  $\text{OH}^-$ . Los siguientes son ejemplos de sistemas nivelados a concentraciones bajas,  $C_0 \leq 1\text{M}$ :

ácidos:



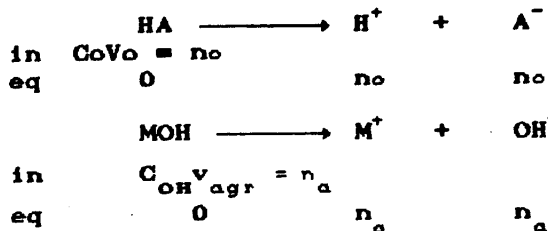
bases:



Se toma como ejemplo la valoración de un ácido nivelado del tipo HA/A<sup>-</sup> por una base nivelada del tipo M<sup>+</sup>/MOH:

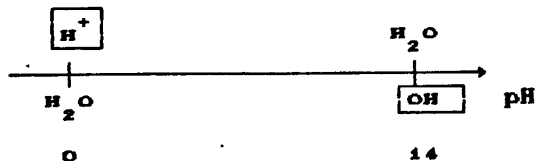
1) Procesos de reacción

Reacciones de disolución:

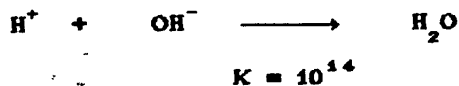


2) Predicción de la reacción de valoración

En condiciones estándar:



La reacción en consecuencia es:



3) Tabla de variación de especies.

Se muestran las dos formas mas comunes de elaborar tablas de variación de especies: en función de volúmenes y en función de fracción agregada de titulante. Se consideran todas las especies iónicas en solución.

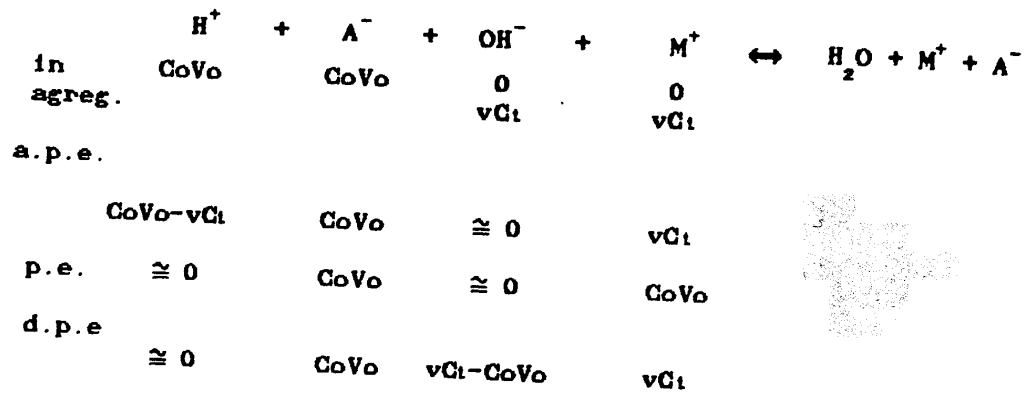
El sistema de valoración es:

- Co = concentración analítica del titulado, (mol/ml).
- Vo = volumen de titulado
- v = volumen agregado de titulante
- Ct = concentración del titulante.

Nota: Si se adiciona medio reaccional adicional desde el inicio entonces el volumen inicial de valoración es:

$$V_i = V_o + V_{\text{H}_2\text{O}}$$

En función de volúmenes:



El volumen a la equivalencia esta dado por:

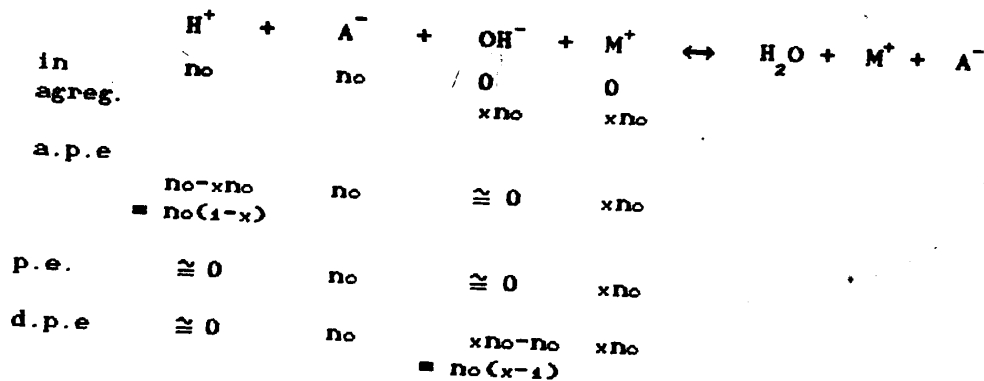
$$v_{eq} = \frac{CoVo}{Ci}$$

En función de la fracción agregada de titulante:

Recordar que  $x = \frac{n_{agr}}{n_0} = \frac{vCi}{CoVo}$

donde  $n_{agr}$  es la cantidad de titulante agregada con respecto a la cantidad de mol inicial  $n_0$  de titulante por lo que la cantidad agregada de titulante durante la valoración es:

$$n_{agregada} = x n_0$$



Al punto de equivalencia:

$$x_{eq} = \frac{v_{eq}C_i}{CoV_o} \quad \text{y} \quad v_{eq} = \frac{CoV_o}{C_i}$$

entonces:

$$x_{eq} = \frac{(CoV_o)C_i}{(C_i)CoV_o} = 1$$

4) Cálculo de  $\kappa = f(v)$  y  $\kappa = f(x)$ .

Existen diversas estrategias para el cálculo de la conductividad considerando el volumen o la fracción titulada. A continuación se tratan dos de ellas

- Con base al predominio de especies durante la valoración.
- Aproximación gráfica.

La primer estrategia considera el aporte de conductividad de los iones que predominan en concentración durante cada etapa de la disolución.

Para  $v = 0$  ó  $x = 0$

$$[H^+] = [A^-] = Co \quad Co \text{ (mol/cm}^3\text{)}.$$

$$\kappa = \lambda_H^{\circ} Co + \lambda_A^{\circ} Co = Co(\lambda_H^{\circ} + \lambda_A^{\circ}) = \Lambda_{HA}^{\circ} Co.$$

$$\frac{\kappa}{Co} = \Lambda = \Lambda_{HA}^{\circ}$$

Para  $0 < v < v_{eq}$  ó  $0 < x < 1$

En función del volumen agregado:

$$[H^+] = \frac{CoV_o - vC_i}{V_T}; \quad [A^-] = \frac{CoV_o}{V_T}; \quad [M^+] = \frac{vC_i}{V_T}$$

el volumen total  $V_T$  si se adiciona al inicio medio reaccional:

$$V_T = V_i + V_o + v \quad (v = v \text{ agregado})$$

La conductividad en función del volumen agregado viene dada por:

$$\kappa = \lambda_H^{\circ} \left[ \frac{CoV_o - vC_i}{V_T} \right] + \lambda_A^{\circ} \left[ \frac{CoV_o}{V_T} \right] + \lambda_M^{\circ} \left[ \frac{vC_i}{V_T} \right] \quad \dots\dots 2.1.a$$

para  $V_T = V_i + v$

Electroquímica Analítica  
Alejandro Baeza

En función de la fracción de titulante agregada  $x$ :

El cálculo de la conductividad en función de  $x$  se basa en el hecho de que el efecto de dilución es despreciable, es decir,  $V_T \cong V_i$ .

En un apartado posterior se demuestra las condiciones de validez de dicha aproximación y su utilidad en la predicción de los fenómenos.

Si se considera solamente  $V_i = V_o$  y que  $V_T \cong V_o$  durante toda la valoración entonces:

$$[H^+] = \frac{n_o(1-x)}{V_o} = C_o(1-x); [A^-] = \frac{n_o}{V_o}; [M^+] = \frac{x n_o}{V_o} = x C_o$$

La conductividad en función de  $x$  viene dada por:

$$\kappa = \lambda_H^o [C_o(1-x)] + \lambda_A^o [C_o] + \lambda_M^o [x C_o]$$

$$\kappa = \lambda_H^o C_o - x \lambda_H^o C_o + \lambda_A^o C_o + x \lambda_M^o C_o$$

$$\kappa = C_o (\lambda_A^o + \lambda_H^o) + C_o (\lambda_M^o - \lambda_H^o) x$$

$$\frac{\kappa}{C_o} = \Lambda = \Lambda_{HA}^o + (\lambda_M^o - \lambda_H^o) x$$

... 2.1b

Ya que el ión  $H^+$  presenta una alta conductividad frente a la mayoría de los iones se presupone que  $\lambda_H^o > \lambda_M^o$  por lo que la conductividad molar varía linealmente de manera decreciente en esta zona de la valoración.

$$\left[ \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right]_{C_o} = (\lambda_M^o - \lambda_H^o) < 0$$

Para el punto de equivalencia:  $v = v_{eq}$   $x = 1$

Considerando volúmenes y  $V_i = V_o$  entonces:

$$[A^-] = \frac{C_o V_o}{V_o + \frac{C_o V_o}{C_t}} = C_o \frac{V_o}{V_T} = [M^+]$$

En el caso particular en el cual  $C_o = C_t$  entonces:

$$[A^-] = \frac{C_o}{2} = [M^+]$$

es decir se diluye a la mitad la concentración total inicial.

En general la conductividad en el punto de equivalencia esta dada por:

$$\kappa = \lambda_A^\circ Co(Vo/V_T) + \lambda_M^\circ Co(Vo/V_T)$$

$$\frac{\kappa}{Co} = \Lambda = (\lambda_A^\circ + \lambda_M^\circ) \left( \frac{Vo}{V_T} \right)$$

$$\boxed{\Lambda = \Lambda_{MA}^\circ \left( \frac{Vo}{V_T} \right)} \dots\dots\dots 2.1.c$$

para  $V_T = V_i + V_{eq}$ .

La conductividad en función de  $x$  viene dada por:

$$[M^+] = [A^-] = Co ; \quad \kappa = (\lambda_M^\circ Co + \lambda_A^\circ Co) = Co(\lambda_M^\circ + \lambda_A^\circ)$$

$$\kappa = \Lambda_{MA}^\circ Co$$

$$\boxed{\frac{\kappa}{Co} = \Lambda = \Lambda_{MA}^\circ} \dots\dots\dots 2.1.d$$

Para después del punto de equivalencia,  $v > v_{eq}$  ó  $x > 1$ :

Considerando volúmenes:

$$[OH^-] = \frac{vCl - CoVo}{V_T} ; [A^-] = \frac{CoVo}{V_T} ; [M^+] = \frac{vCl}{V_T}$$

la conductividad en esta etapa de la valoración viene dada por:

$$\boxed{\kappa = \lambda_{OH}^\circ \left[ \frac{vCl - CoVo}{V_T} \right] + \lambda_A^\circ \left[ \frac{CoVo}{V_T} \right] + \lambda_M^\circ \left[ \frac{vCl}{V_T} \right]} \dots\dots\dots 2.1.e$$

para  $V_T = V_i + v$

En función de  $x$ :

$$\kappa = \lambda_{OH}^\circ [Co(x-1)] + \lambda_A^\circ [Co] + \lambda_M^\circ [xCo]$$

$$\kappa = \lambda_{OH}^\circ xCo - \lambda_{OH}^\circ Co + \lambda_A^\circ Co + \lambda_M^\circ xCo$$

$$\kappa = Co [ (\lambda_A^\circ - \lambda_{OH}^\circ) + (\lambda_M^\circ + \lambda_{OH}^\circ) x ]$$

$$\boxed{\frac{\kappa}{Co} = \Lambda = (\lambda_A^\circ - \lambda_{OH}^\circ) + (\lambda_{MOH}^\circ) x} \dots\dots\dots 2.1.f$$

De la ecuación anterior se puede deducir que la conductividad en esta etapa de la valoración aumenta linealmente en función de  $x$ :

$$\left[ \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right]_{C_0} = \Lambda_{MOH}^{\circ} > 1$$

4a) Gráficas  $\kappa = f(v)$  y  $\kappa = f(x)$ .  
Efecto de la dilución.

Si se comparan las ecuaciones de  $\kappa$  o  $\Lambda$  expresadas en función de volúmenes y de fracción agregada de titulante  $x$  se puede observar que las ecuaciones en función de volumen no son lineales. Comparando:

antes del punto de equivalencia:

$$\kappa = \lambda_{H}^{\circ} \left[ \frac{C_0 V_0 - v C_t}{V_T} \right] + \lambda_{A}^{\circ} \left[ \frac{C_0 V_0}{V_T} \right] + \lambda_{M}^{\circ} \left[ \frac{v C_t}{V_T} \right] \quad \dots\dots 2.1.a$$

para  $V_T = V_i + v$ .

$$\frac{\kappa}{C_0} = \Lambda = \Lambda_{HA}^{\circ} + (\lambda_{M}^{\circ} - \lambda_{H}^{\circ}) x \quad \dots\dots 2.1.b$$

al punto de equivalencia:

$$\Lambda = \Lambda_{MA}^{\circ} \left( \frac{V_0}{V_T} \right) \quad \dots\dots 2.1.c$$

para  $V_T = V_i + V_{eq}$ .

$$\frac{\kappa}{C_0} = \Lambda = \Lambda_{MA}^{\circ} \quad \dots\dots 2.1.d$$

después del punto de equivalencia:

$$\kappa = \lambda_{OH}^{\circ} \left[ \frac{v C_t - C_0 V_0}{V_T} \right] + \lambda_{A}^{\circ} \left[ \frac{C_0 V_0}{V_T} \right] + \lambda_{M}^{\circ} \left[ \frac{v C_t}{V_T} \right] \quad \dots\dots 2.1.e$$

para  $V_T = V_i + v$

$$\frac{\kappa}{C_0} = \Lambda = (\lambda_{A}^{\circ} - \lambda_{OH}^{\circ}) + (\Lambda_{MOH}^{\circ}) x \quad \dots\dots 2.1.f$$



Las ecuaciones de  $\kappa$  presuponen que el efecto de dilución es cero, es decir  $V_T \cong V_i$ , dicha condición se cumple cuando:

$$C_t \gg C_o$$

esto es cuando el titulante está concentrado ya que el volumen que se requiere de éste para alcanzar la condición de equivalencia es pequeño frente a  $V_o$ :

$$V_{eq} \ll V_o$$

En tales condiciones las ecuaciones en función de volúmenes 2.1.a y 2.1.e se linealizan y la ecuación 2.1.c se simplifica:

si  $v \ll V_o$  tal que  $V_T \cong V_i = V_o$ , entonces:

antes del punto de equivalencia:

$$\kappa = \lambda_H^{\circ} \left[ \frac{C_o V_o - v C_t}{V_o} \right] + \lambda_A^{\circ} \left[ \frac{C_o V_o}{V_o} \right] + \lambda_M^{\circ} \left[ \frac{v C_t}{V_o} \right]$$

$$\kappa = \lambda_H^{\circ} \left[ C_o - \frac{v}{V_o} C_t \right] + \lambda_A^{\circ} [C_o] + \lambda_M^{\circ} \left[ C_t \frac{v}{V_o} \right]$$

$$\kappa = \lambda_H^{\circ} C_o + \lambda_A^{\circ} C_o + (\lambda_M^{\circ} - \lambda_H^{\circ}) C_t \frac{v}{V_o}$$

$$\boxed{\kappa = \Lambda_{HA}^{\circ} C_o + (\lambda_M^{\circ} - \lambda_H^{\circ}) C_t \frac{v}{V_o}} \dots\dots\dots 2.1.g$$

al punto de equivalencia:

$$\boxed{\Lambda = \Lambda_{MA}^{\circ} \left[ \frac{v}{V_o} \right] = \Lambda_{MA}^{\circ} \frac{V_o}{V_o} = \Lambda_{MA}^{\circ}} \dots\dots\dots 2.1.h$$

después del punto de equivalencia:

$$\kappa = \lambda_{OH}^{\circ} \left[ \frac{v C_t - C_o V_o}{V_o} \right] + \lambda_A^{\circ} \left[ \frac{C_o V_o}{V_o} \right] + \lambda_M^{\circ} \left[ \frac{v C_t}{V_o} \right]$$

$$\kappa = \lambda_{OH}^{\circ} \left[ C_t \frac{v}{V_o} - C_o \right] + \lambda_A^{\circ} C_o + \lambda_M^{\circ} C_t \frac{v}{V_o}$$

$$\kappa = \lambda_{OH}^{\circ} C_t \frac{v}{V_o} - \lambda_{OH}^{\circ} C_o + \lambda_A^{\circ} C_o + \lambda_M^{\circ} C_t \frac{v}{V_o}$$

$$\kappa = (\lambda_A^{\circ} - \lambda_{OH}^{\circ}) C_o + (\lambda_M^{\circ} + \lambda_{OH}^{\circ}) C_t \frac{v}{V_o}$$

$$\boxed{\kappa = (\lambda_A^{\circ} - \lambda_{OH}^{\circ}) C_o + (\Lambda_{MOH}^{\circ}) C_t \frac{v}{V_o}} \dots\dots\dots 2.1.i$$

Estas ecuaciones  $x = f(v)$  son lineales y tienen la misma pendiente que las ecuaciones en función de  $x$ :

$$\text{a.p.e:} \quad \left[ \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right]_{c_0} = (\lambda_M^{\circ} - \lambda_N^{\circ}) < 1$$

$$\text{d.p.e:} \quad \left[ \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right]_{c_0} = \Lambda_{\text{MOH}}^{\circ} > 1$$

En particular cuando  $C_i = C_0$  las ecuaciones 2.1.b y 2.1.f son las mismas que las ecuaciones 2.1.g y 2.1.i respectivamente ya que:

$$x = \frac{vC_i}{C_0V_0} \quad \text{si } C_i = C_0 \rightarrow x = \frac{v}{V_0}$$

#### Ejemplos particulares.

Para ilustrar la validez de las ecuaciones deducidas para el caso de los sistemas nivelados se muestran las curvas de valoración teóricas del HCl por el NaOH para tres casos diferentes:

Ejemplo A:  $V_0 = 25 \text{ ml}$ ;  $C_0 = 10^{-3} \text{ M} = 10^{-6} \text{ mol/ml}$ ;  $(C_0/C_{\text{OH}}) = 0.1$

Ejemplo B:  $V_0 = 25 \text{ ml}$ ;  $C_0 = 10^{-6} \text{ mol/ml}$ ;  $(C_0/C_{\text{OH}}) = 1$

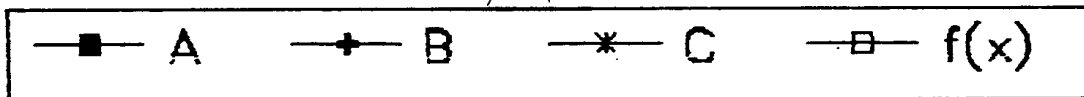
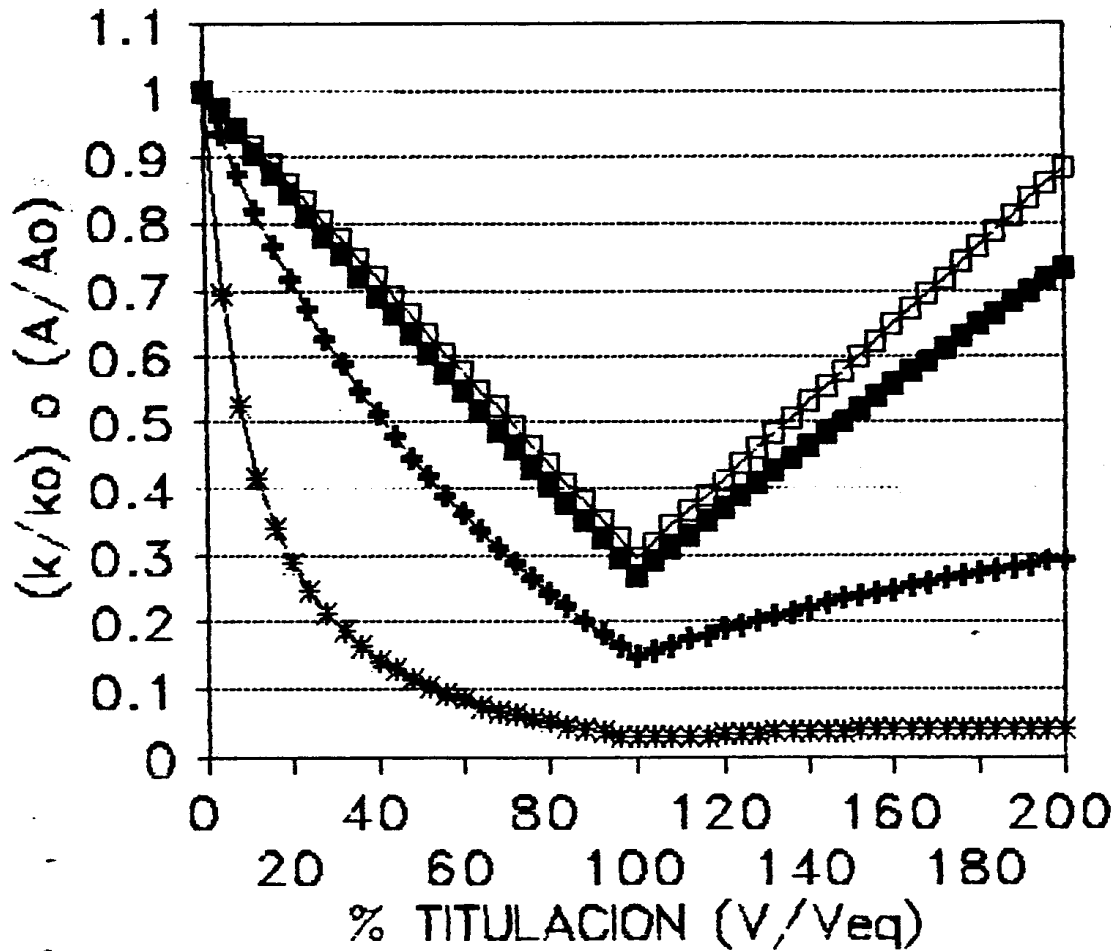
Ejemplo C:  $V_0 = 25 \text{ ml}$ ;  $C_0 = 10^{-6} \text{ mol/ml}$ ;  $(C_0/C_{\text{OH}}) = 10$

Para ilustrar a la vez el efecto de dilución se presentan para cada caso las curvas teóricas obtenidas con las ecuaciones en función de volumen considerando la dilución: 2.1.a, 2.1.c y 2.1.e así como las ecuaciones en función de  $x$ : 2.1.b, 2.1.d y 2.1.f.

Se toman los valores de conductividades molares iónicas a dilución infinita,  $\lambda^{\circ}$ , de la tabla 1.5 proporcionada en el capítulo 1.

Las curvas teóricas obtenidas se muestran en la figura 2.1.A .

**FIGURA 2.1.A**  
Efecto de la dilucion



A:  $C_O = 10^{-3}$  M;  $C_{OH} = 10^{-2}$  M

B:  $C_O = 10^{-3}$  M;  $C_{OH} = 10^{-1}$  M

C:  $C_O = 10^{-3}$  M;  $C_{OH} = 10^{-4}$  M

De la gráfica 2.1.A se puede observar que efectivamente el efecto de la dilución modifica notablemente la forma de las curvas de valoración conductimétricas. La influencia de la dilución afecta sensiblemente la determinación experimental del punto final como se demostrará en los párrafos siguientes.

4b) Gráficas  $\Lambda_i = f(x)$ .  
Aproximación gráfica.

Como ya se ha mencionado la otra estrategia de predicción de la variación de la conductividad en el transcurso de las valoraciones consiste en el trazo de líneas rectas que representan la variación de la conductividad de cada ión durante la valoración. La curva de valoración completa se obtiene sumando los valores de  $\Lambda$  calculada para cada ión independiente.

Para el caso de los ácidos nivelados tratado en el inciso anterior la variación de la conductividad de cada ion durante la valoración es:

$$x = \lambda_{\text{H}}^{\circ} [\text{H}^+] = \lambda_{\text{H}}^{\circ} \text{Co}(1-x) = \text{Co}(\lambda_{\text{H}}^{\circ} - \lambda_{\text{H}}^{\circ} x); \quad \Lambda_{\text{H}} = \lambda_{\text{H}}^{\circ} - \lambda_{\text{H}}^{\circ} x$$

$$x = \lambda_{\text{OH}}^{\circ} \text{Co}(x - 1);$$

$$\Lambda_{\text{OH}} = -\lambda_{\text{OH}}^{\circ} + \lambda_{\text{OH}}^{\circ} x$$

$$x = \lambda_{\text{A}}^{\circ} \text{Co};$$

$$\Lambda_{\text{A}} = \lambda_{\text{A}}^{\circ}$$

$$x = \lambda_{\text{M}}^{\circ} x \text{Co};$$

$$\Lambda_{\text{M}} = \lambda_{\text{M}}^{\circ} x$$

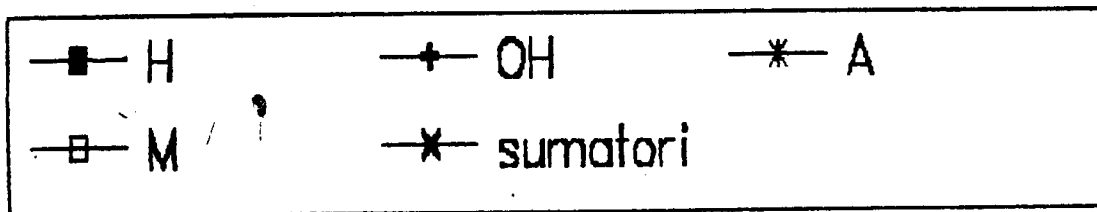
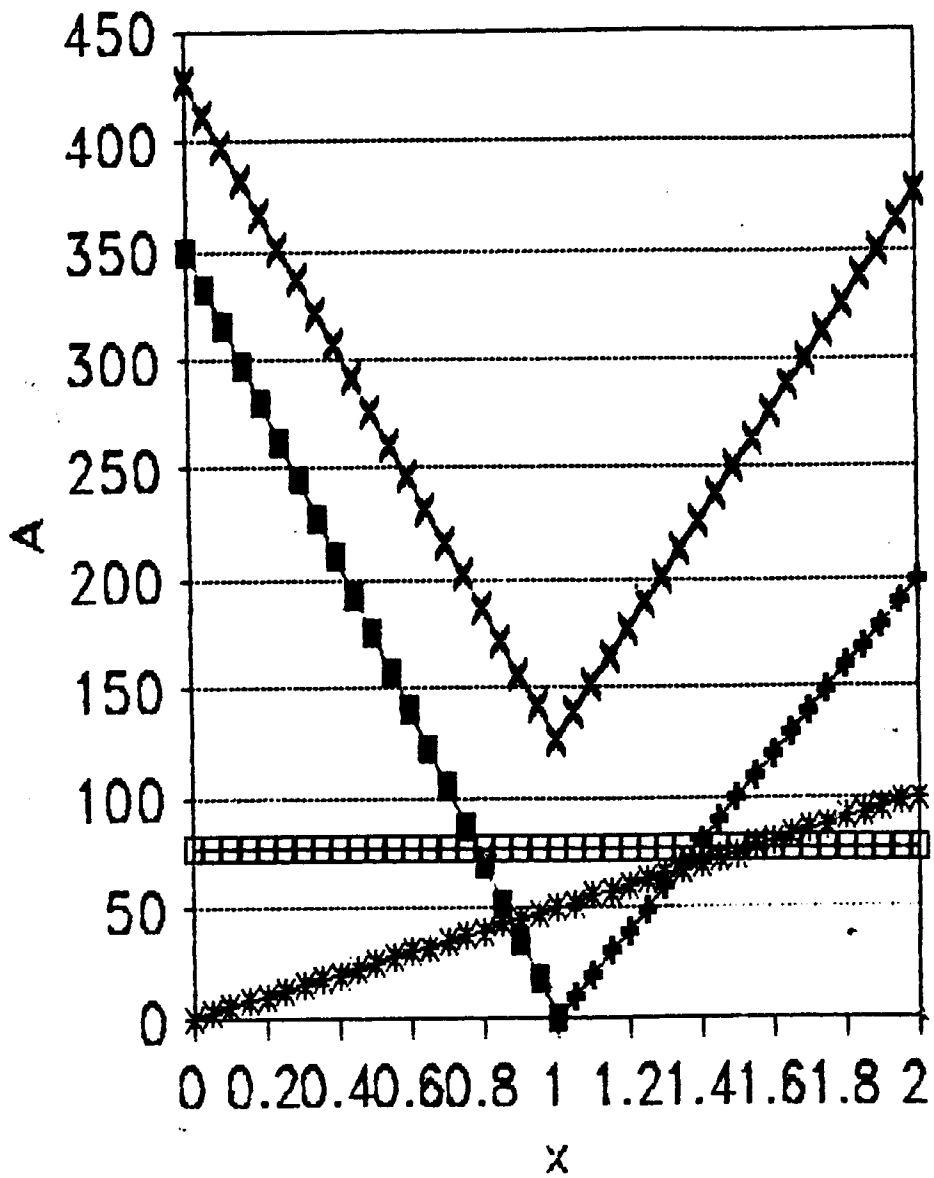
El trazo de  $\Lambda_i = f(x)$  es inmediato si se dispone de los valores de  $\lambda_i^{\circ}$  en tablas. La curva de valoración completa se obtiene por la sumatoria:

$$\Lambda_t = \Lambda_i + \Lambda_j + \Lambda_k + \dots + \Lambda_n = f(x)$$

En la tabla 2.1.B se muestran los valores de  $\Lambda = f(x)$  para el caso particular de la valoración de HCl 1 mM por el NaOH.

La figura 2.1.B muestra las rectas obtenidas así como la curva de valoración producto de la sumatoria de  $\Lambda_i$ .

Figura 2.1.B



5) Validez de  $[A]_{Co} = f(x)$

Las ecuaciones 2.1.b, 2.1.f. y 2.1.f para el cálculo de la conductividad molar en función de la fracción de titulante agregada,  $x$ , son válidas para concentraciones mayores de  $10^{-6}$  M ya que por debajo de esta concentración los iones del agua no son despreciables.

Por debajo de  $10^{-6}$  M la concentración de  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  durante la valoración debe calcularse con sendos polinomios de segundo orden obtenidas a partir de la ecuación de electroneutralidad ajustada para cada etapa de la valoración:

a.p.e.  $[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [A^-]$

$$[H^+] + xCo = \frac{K_i}{[H^+]} + Co$$

d.p.e.  $\frac{K_i}{[OH^-]} + xCo = [OH^-] + Co$

Rearreglando:

$$[H^+]^2 + Co(x-1)[H^+] - K_i = 0 \quad \dots\dots\dots 2.1.j$$

$$[OH^-]^2 + Co(1-x)[H^+] - K_i = 0 \quad \dots\dots\dots 2.1.k$$

Nota:  $K_i = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{cm}^6$  y  $Co$  en  $\text{mol}/\text{cm}^3$

Ambas ecuaciones son válidas al punto de equivalencia ya que:

$$\text{Si } x = 1 \rightarrow [H^+]^2 = K_i = [OH^-]^2$$

Las ecuaciones para el cálculo de la conductividad específica consideran la cantidad de HA que no se ha neutralizado, la cantidad de MA formada durante la adición de MOH y la conductividad del disolvente puro:

$$[H^+] = Co(1-x) = [A^-]_{HA}$$

$$[M^+] = xCo = [A^-]_{MA}$$

Antes del punto de equivalencia:

$$\kappa = \lambda_H^0 [H^+] + \lambda_A^0 [A^-]_{HA} + \lambda_M^0 [M^+] + \lambda_A^0 [A^-]_{MA} + \kappa_{H_2O}$$

$$\kappa = [H^+] \Lambda_H^0 + \Lambda_{MA}^0 Co x + \Lambda_{H_2O}^0 K_i^{1/2} \quad \dots\dots\dots 2.1.l$$

Resolviendo la ecuación 2.1.j para  $[H^+]$  y sustituyendo en 2.1.l se tiene la ecuación para el cálculo de  $\kappa$  en función de  $x$ :

$$\kappa = \left[ \frac{Co(1-x) \left[ Co^2(x^2 - 2x + 1) + 4K_i \right]^{1/2}}{2} \right] \Lambda_{HA}^0 + \Lambda_{MA}^0 Co x + \Lambda_{H_2O}^0 K_i^{1/2} \quad 2.1.m$$

Al punto de equivalencia teóricamente se tiene la conductividad de los iones del agua pura más la de los iones producto de la neutralización:

$$\kappa = \Lambda_{H_2O}^{\circ} K_i^{1/2} + \Lambda_{MA}^{\circ} C_0 \dots\dots\dots 2.1.n$$

Después del punto de equivalencia:

$$\begin{aligned} \kappa &= \lambda_{OH}^{\circ} [OH^-] + \lambda_A^{\circ} [A] + \lambda_M^{\circ} [M]_{MA} + \lambda_M^{\circ} [M]_{MOH} + \kappa_{H_2O} \\ \kappa &= [OH^-] \Lambda_{MOH}^{\circ} + \Lambda_{MA}^{\circ} C_0 x + \Lambda_{H_2O}^{\circ} K_i^{1/2} \dots\dots\dots 2.1.k \end{aligned}$$

Resolviendo la ecuación 2.1.k para  $[OH^-]$  y sustituyendo en la ecuación 2.1.n se tiene la ecuación de  $\kappa = f(x)$  para esta etapa de la valoración:

$$\kappa = \left[ \frac{C_0(x-1) + [C_0^2(x^2 - 2x + 1) + 4K_i]^{1/2}}{2} \right] \Lambda_{MOH}^{\circ} + \Lambda_{MA}^{\circ} C_0 x + \Lambda_{H_2O}^{\circ} K_i^{1/2} \dots\dots\dots 2.1.o$$

Las figuras 2.1.C y 2.1.D muestran las curvas de valoración obtenidas para concentraciones desde  $50 \times 10^{-7} M$  hasta  $1 \times 10^{-7} M$  obtenidas con las ecuaciones 2.1.m y 2.1.o. La tabla 2.1.D muestran los valores de conductividad para los diversos log  $C_0$  estudiados.

De las curvas obtenidas se puede observar que prácticamente para concentraciones muy cercanas a  $10^{-7} M$  no hay cambio de pendiente apreciable.

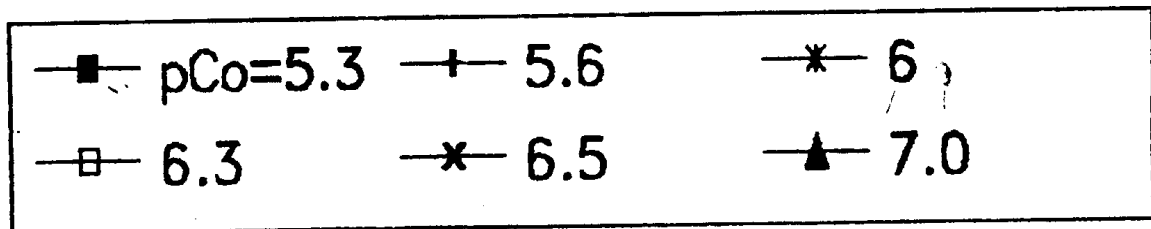
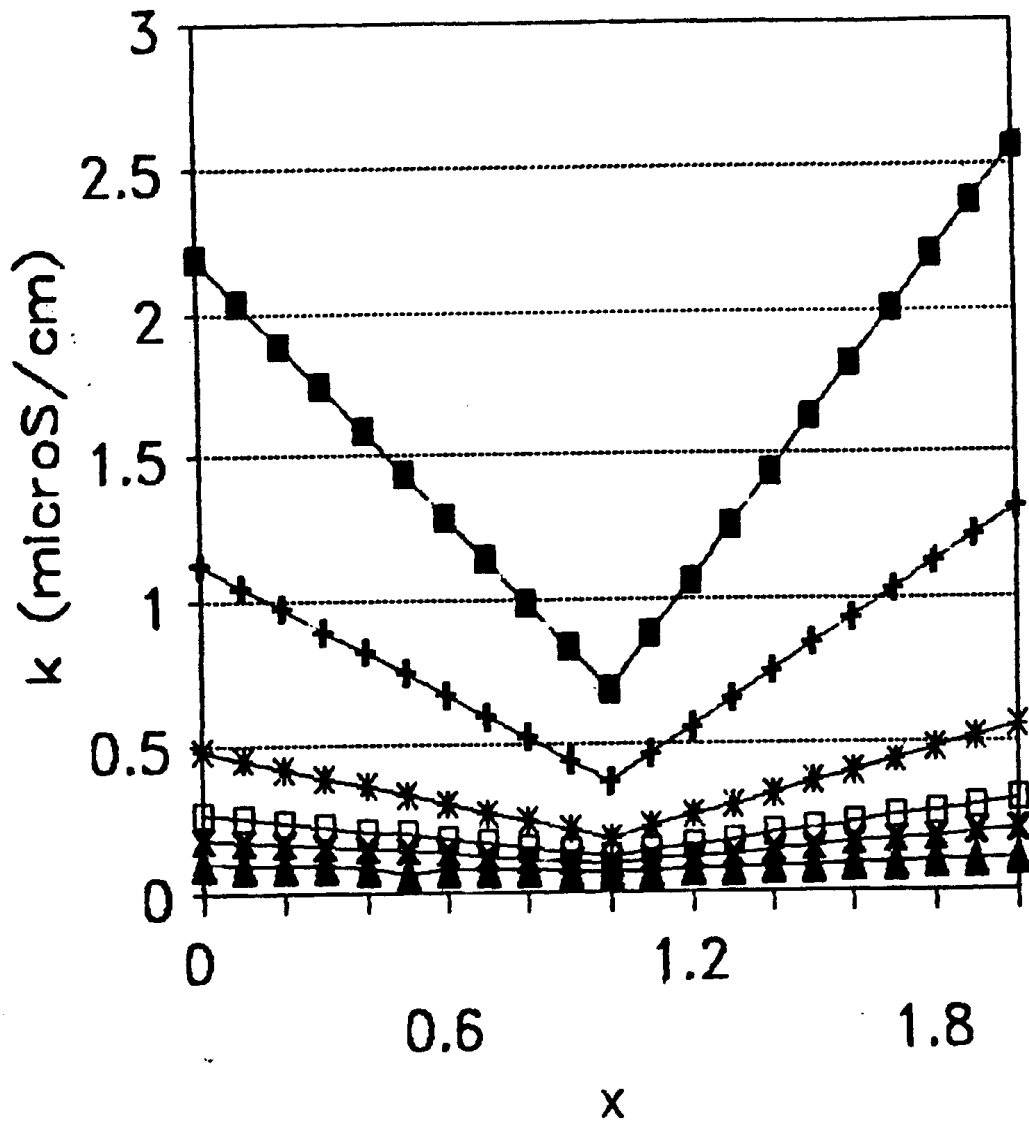
Cabe hacer notar que para la concentración menor mostrada el valor de la conductividad es del orden de  $0.1 \mu S/cm$ . El valor teórico de la conductividad del agua pura es:

$$\kappa = \Lambda_{H_2O}^{\circ} K_i^{1/2} = (349.8 + 198.6 \times 10^{-10}) = 0.0548 \mu S/cm$$

para  $K_i = 10^{-20} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6}$ .

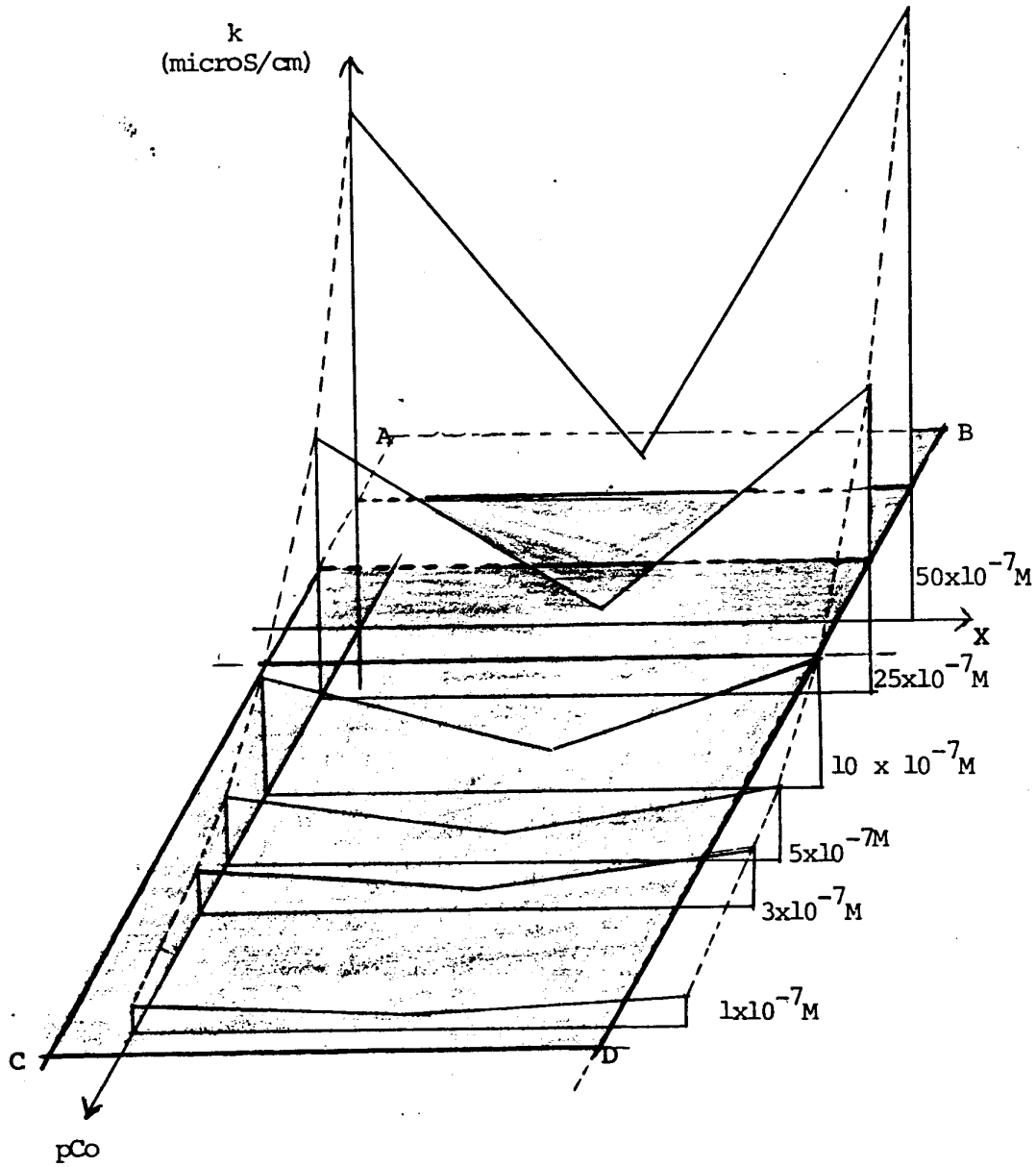
por lo que los valores de  $\kappa$  debidos al analito son confundibles con la conductividad del agua. En la práctica el valor de conductividad del agua desionizada por las técnicas de laboratorio habituales está por arriba del valor teórico por lo que el límite para detectar variaciones durante la valoración es aproximadamente  $0.5 \mu S/cm$  como se demostrará en capítulos posteriores por lo que la valoración de HCl detectable corresponde a concentraciones por arriba de  $5 \times 10^{-6} M$ .

# Figura 2.1.C





# Figura 2.1.D



plano ABCD : 0.5 microS/cm

nota: la zona sombreada representa a aquellos valores por debajo del plano ABCD.

$$6.0) \text{ Validez de } \Lambda^{\circ} \approx \Lambda^{\circ} \left[ \frac{V_0}{V_T} \right]$$

Como ya se mostró en la sección 4a la dilución afecta sensiblemente la forma de las curvas de valoración conductimétricas.

Si la relación  $C_0/C_t$  aumenta el valor de la conductividad al punto de equivalencia disminuye distorcionando la curva de valoración.

Por el contrario si  $(C_0/C_t) \rightarrow 0$  entonces el valor de la conductividad molar al punto de equivalencia tiende al valor de  $\Lambda^{\circ}$  ecuación 2.1.c.

La relación entre  $\Lambda$  y el cociente  $C_0/C_t$  es la siguiente:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} \left[ \frac{V_0}{V_0 + \frac{C_0 V_0}{C_t}} \right] = \Lambda^{\circ} \left[ \frac{1}{1 + \frac{C_0}{C_t}} \right]$$

Las figuras 2.1E y 2.1F muestran la variación de  $\Lambda = f [\log (C_0/C_t)]$  y  $\log \Lambda = f [\log (C_0/C_t)]$  para el caso de la valoración de HCl por NaOH. En ellas se puede observar que prácticamente para un valor de  $\log (C_0/C_t) = -1.5$  el valor de  $\log \Lambda = \log \Lambda^{\circ}$ .

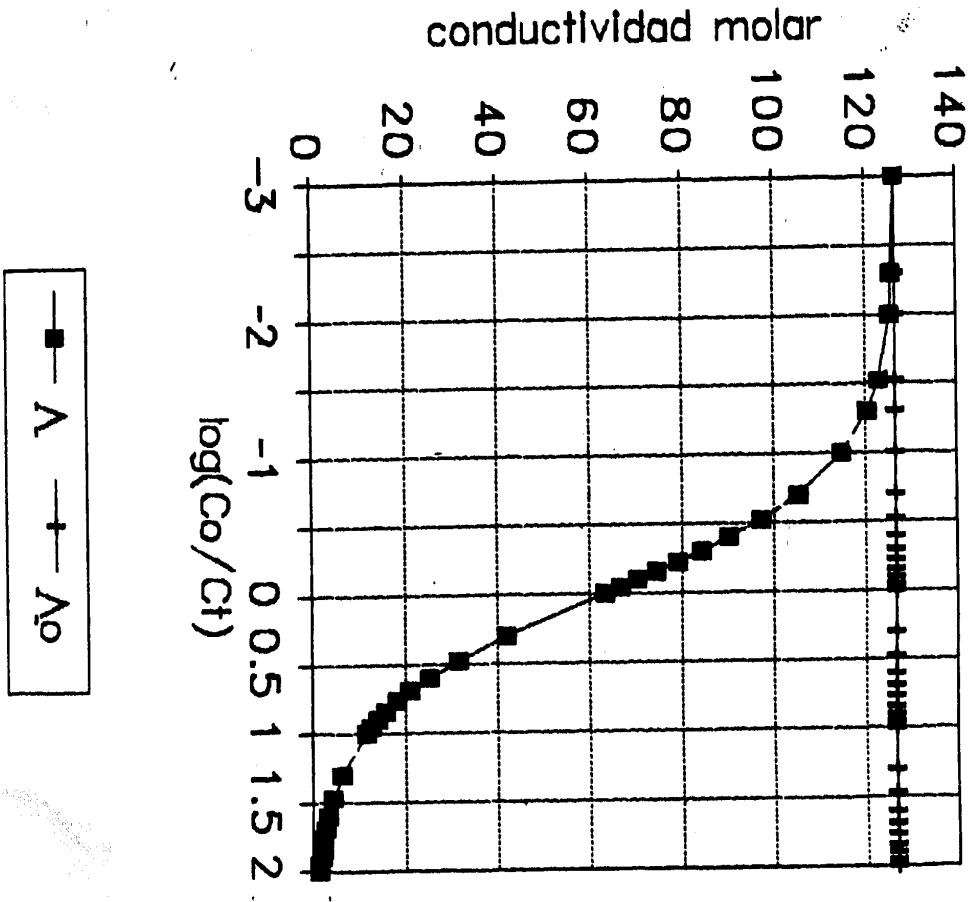
La relación de  $\log (C_0/C_t) = -1.5$  lleva a que:

$$\frac{C_0}{C_t} = 10^{-1.5} = 0.032; \quad C_0 = 0.032 C_t$$

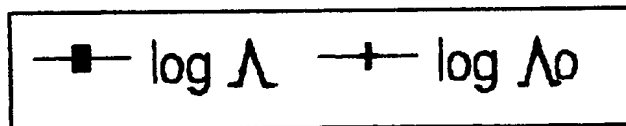
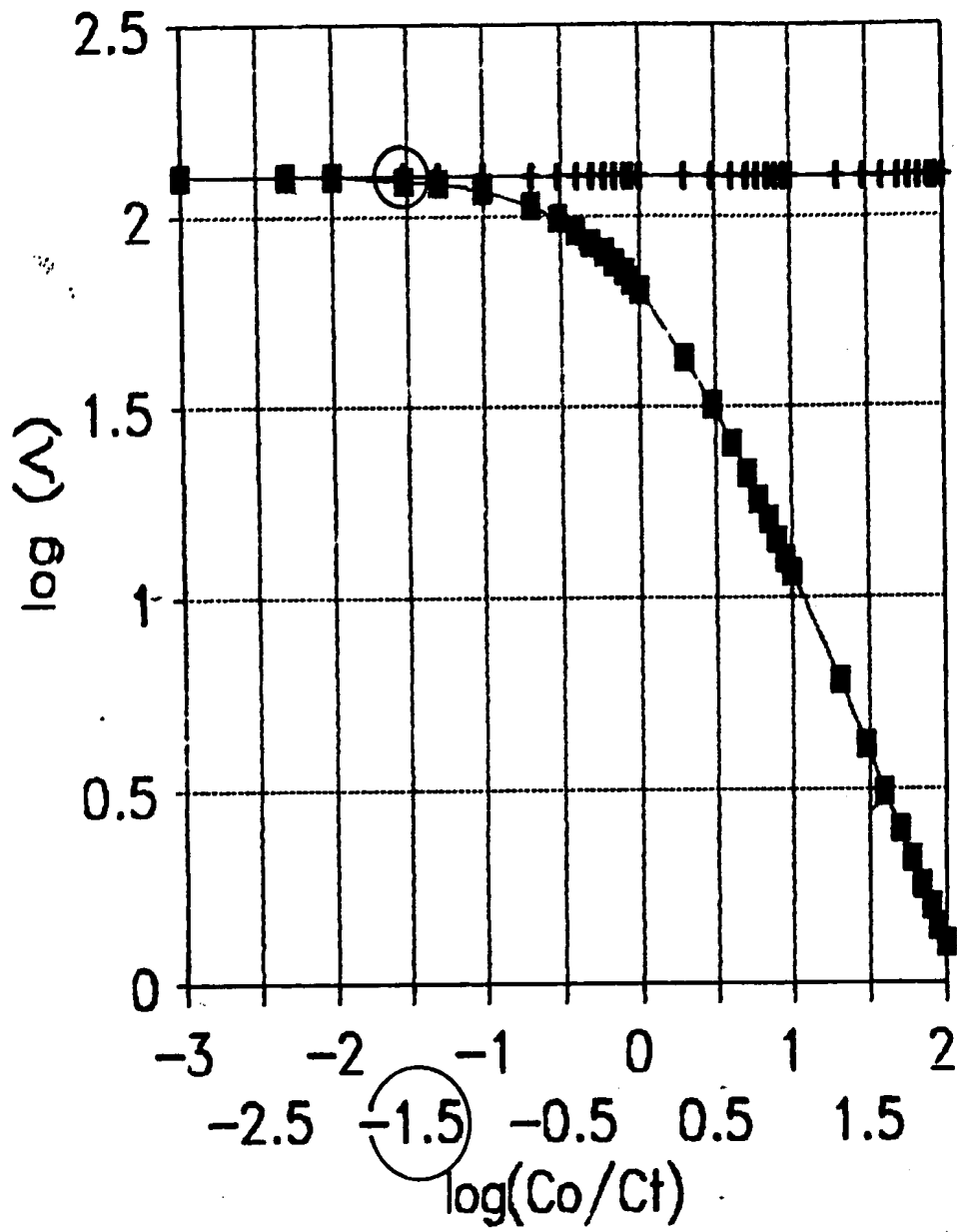
o bien:  $C_t \approx 32 C_0$

Es decir basta con que el titulante se encuentre 30 veces más concentrado que el titulado para que el efecto de dilución sea despreciable durante la medición de la conductividad durante el transcurso de las valoraciones conductimétricas.

Figura 2.1.E  
variacion al p.e.



# Figura 2.1.F



### 7.0) Determinación experimental del volumen de punto final.

Una vez que experimentalmente se ha determinado la conductividad después de efectuar adiciones de titulante de manera progresiva la determinación del volumen de punto final de valoración puede realizarse de dos maneras:

- a) por interpolación.
- b) graficamente por medio de  $(\Delta x / \Delta v) = f(\bar{v})$ .

El primer método consiste en tomar los puntos mas alejados del punto calculado para el volumen de equivalencia esperado. Con dichos puntos se trazan sendas líneas rectas hasta que se intersecan. La intersección ocurre para un volumen igual al volumen de punto final.

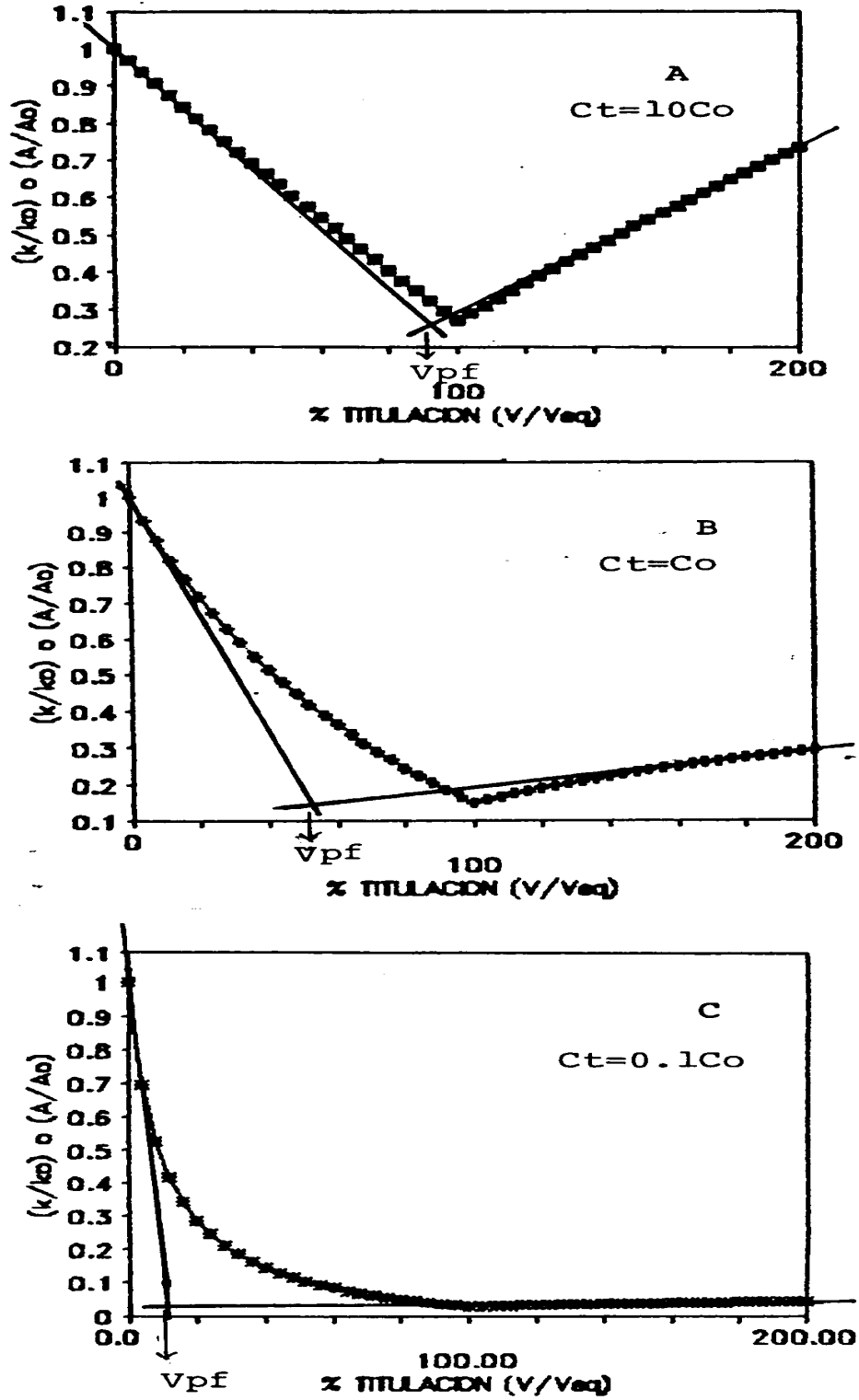
Obviamente el método es exacto a condición de que el efecto de dilución sea despreciable. Para ilustrar lo anterior se muestra la figura 2.1.0 en la cual se determina el punto final para las valoraciones del HCl por el NaOH calculadas en el inciso 4a y mostradas en la Figura 2.1.A.

De la figura mostrada se observa claramente que a medida que la dilución distorciona la curva de valoración el volumen de punto final, v.p.f., se aleja del punto de equivalencia teórico. En el caso de la valoración C, donde  $C_t = 0.1C_0$ , el error llega a ser casi del 100% por defecto. Aún en la valoración A donde  $C_t = 10C_0$  el punto final esta aproximadamente 8% antes del punto de equivalencia teórico porcentaje que es todavía inaceptable para una operación química de valoración eficiente.

Es posible corregir los datos experimentales para determinar el punto final mas exactamente como se demuestra en el inciso 8 siguiente.

El otro método consiste en calcular los incrementos de las lecturas de conductividad y los incrementos de los valores de volumen agregados y efectuar el cociente de dichos incrementos. El cociente obtenido se grafica con respecto al promedio de los volúmenes agregados. Se obtiene para el caso de los sistemas nivelados dos líneas rectas que cambian de signo justo en el punto de equivalencia.

Este último método es útil también si los datos de conductividad estan corregidos por el efecto de dilución por lo que se ilustrará su empleo en la sección que trata dicha corrección de datos en el inciso 8.



**FIGURA 2.1.G**

8) Corrección por dilución y gráficas  $(\Delta\kappa/\Delta v)=f(\bar{v})$ .

Los valores experimentales de conductividad pueden referirse a los valores que se obtendrían si la dilución fuera despreciable si se multiplica por el factor de concentración correspondiente. Para ilustrar lo anterior se muestran algunos valores de la valoración del HCl por el NaOH donde  $C_1=0.1C_0$ , valoración C, del ejemplo del inciso 4 cuya curva de valoración se muestra en la figura 2.1.A, corregidos por el factor de concentración:

$$\kappa_{\text{corregida}} = \kappa \left[ \frac{V_0 + v_{\text{agr.}}}{V_0} \right]$$

$V_0 = 25 \text{ ml}$

volúmen	$\kappa$ (S/cm)	$\kappa$ (corregida)	$(\kappa/\kappa_0)$	$(\kappa/\kappa_0)_{\text{corr.}}$
0 ml	0.000426	0.000426	1.00	1.00
50 ml	0.000122	0.000366	0.20	0.86
250 ml (pe)	$1.15 \times 10^{-5}$	$1.265 \times 10^{-4}$	0.03	0.29
500 ml	$1.79 \times 10^{-5}$	$3.76 \times 10^{-4}$	0.04	0.88

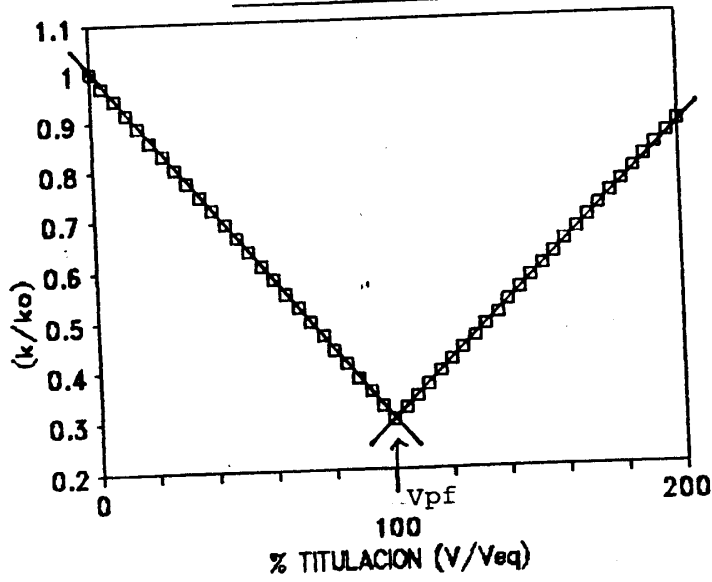
Los valores corregidos son prácticamente los mismos que los obtenidos con las ecuaciones  $\kappa = f(x)$  para efecto de dilución nulo.

La figura 2.1.H muestra la curva de valoración C, de 25ml de HCl 1 mM por NaOH 0.1 mM, sin corregir y corregida por dilución. En esa misma figura se muestra la determinación del punto de equivalencia con sendas rectas que se intersectan en el punto final de la valoración. De dichas gráficas se concluye que si se corrigen los datos por el efecto de dilución el error original de casi el 90% en la valoración C prácticamente se vuelve 0 en la determinación del punto final con el método de extrapolación de las rectas que unen a los puntos extremos de la valoración.

Con los valores ya corregidos es posible aplicar el segundo método para determinar el punto final. Dicho método es análogo al empleado para las valoraciones potenciométricas en el cual se grafica  $(\Delta pH/\Delta v)$  como una función del volúmen promedio. En el caso de las valoraciones conductimétricas se calcula el  $(\Delta\kappa/\Delta v)$  y se grafica contra el volúmen promedio. Dicho cálculo equivale a evaluar la razón de cambio de la conductividad ya que  $\kappa=f(v_{\text{corr}})$  son funciones lineas los incrementos de la conductividad son constantes antes y después del punto de equivalencia. El punto final lo determina el cambio en el valor de dichos incrementos. Se muestra un ejemplo con los datos del ejemplo A,  $C_1=10C_0$ , de la valoración de HCl por el NaOH con los datos de conductividad corregidos por la dilución:

vol(ml)	$\kappa$ (S/cm)	$\Delta\kappa$	$\Delta v$	$\Delta\kappa/\Delta v$	$\bar{v}$
0	0.00043				
		-0.00002	0.1	-0.0002	0.05
0.1	0.00041				
		-0.00001	0.1	-0.0001	0.15
0.2	0.00040				
		-0.00001	0.1	-0.0001	0.25
0.3	0.00039				
		-0.00001	0.1	-0.0001	0.35
0.4	0.00038				

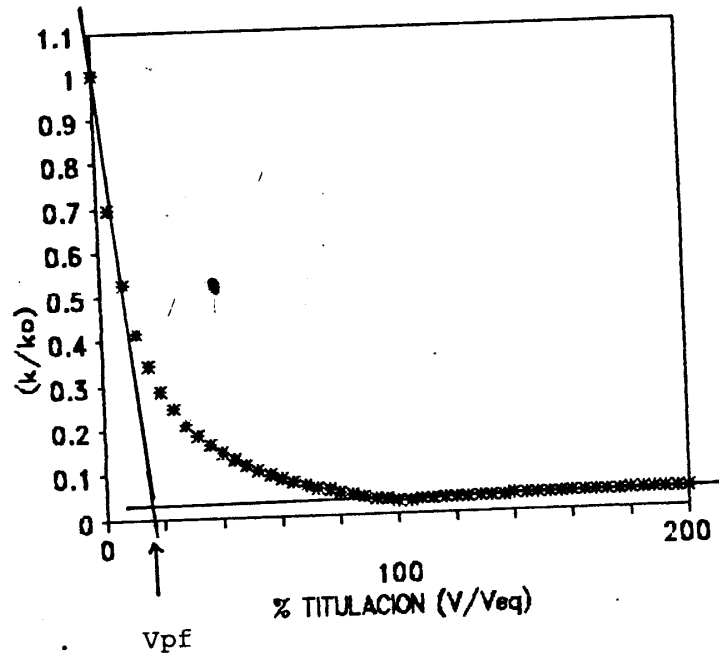
**FIGURA 2.1.H**



$$C_t = 0.1 C_o$$

$$\frac{k}{k_o} = x \frac{V_o + v_{agr.}}{V_o}$$

□ corregida



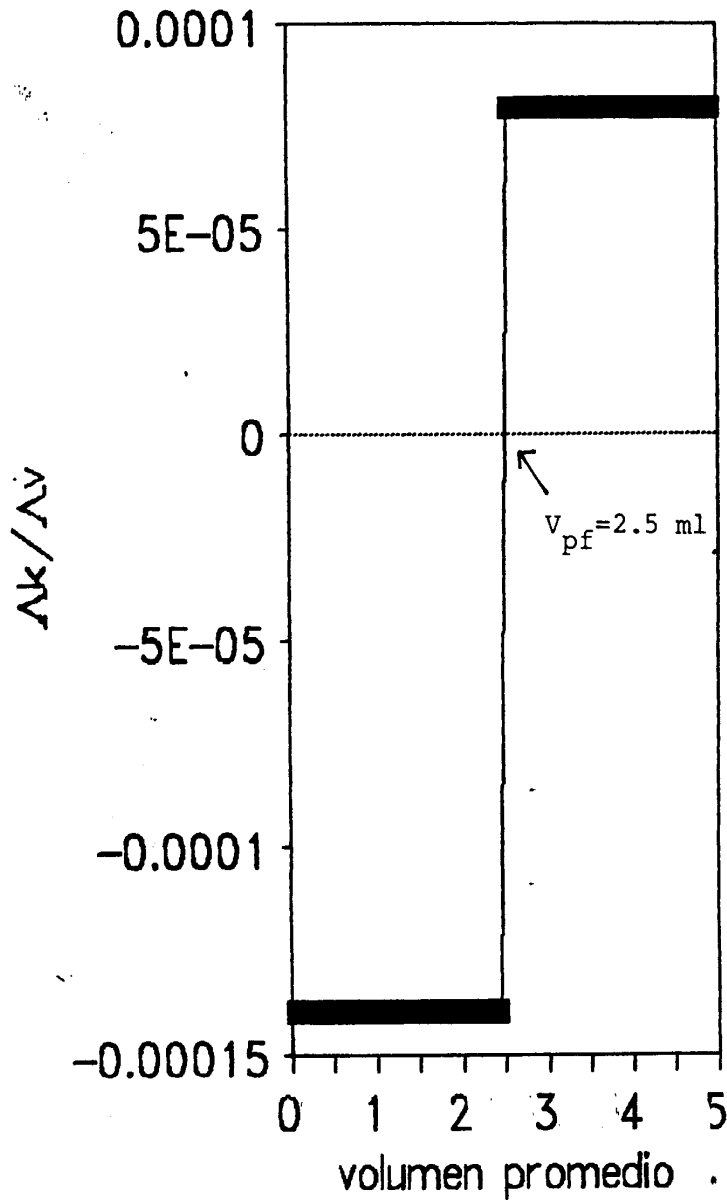
$$C_t = 0.1 C_o$$

\* sin corregir



La figura 2.1 muestra la gráfica  $(\Delta x / \Delta v) = f(\bar{v})$  para la valoración indicada.

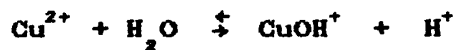
Figura 2.1.i



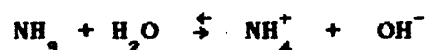
II) Sistemas no nivelados.

En el agua como disolvente los sistemas no nivelados corresponden a los ácidos que liberan o general parcialmente al ión  $H^+$ , y a las bases que liberan o generan parcialmente al ión  $OH^-$ . Los siguientes son ejemplos de sistemas no nivelados:

ácidos:



bases:



El estado de equilibrio de estas reacciones ácido-base queda definido por el grado de interacción, disociación o hidrólisis, en que ocurren y sus respectivas constantes de equilibrio:

Para los ácidos:



y de manera simplificada:

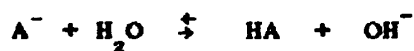


$$\frac{\text{in Co}}{\text{eq Co}(1-\alpha)} \quad \alpha \text{Co} \quad \alpha \text{Co}$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

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

Para las bases:



$$\frac{\text{in Co}}{\text{eq Co}(1-\beta)} \quad \beta \text{Co} \quad \beta \text{Co}$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

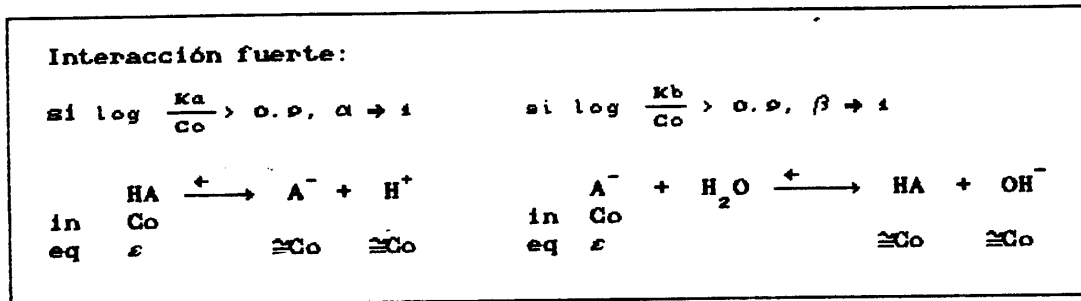
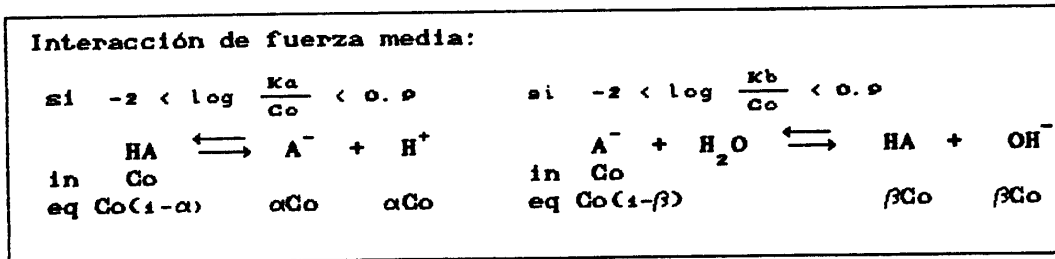
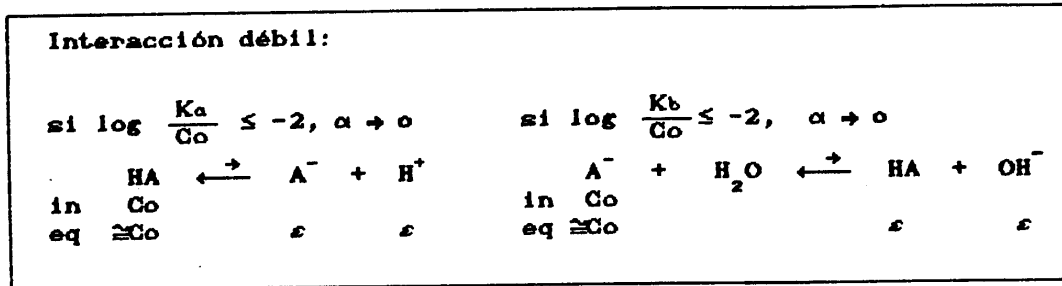
$$\frac{K_b}{C_0} = \frac{\beta^2}{1-\beta}$$

Ambos equilibrios están relacionados por medio de las partículas ácida y básica del agua,  $H^+$  y  $OH^-$ , ya que:

$$K_a K_b = K_l = 10^{-14}$$

El grado de extensión de los equilibrios de acidez o basicidad determina el valor del pH o del pOH al equilibrio.

Para simplificar las estrategias de cálculo del pH de diversas disoluciones de ácidos o bases conveniente clasificar el grado de reacción en tres grandes casos posibles del equilibrio:



Se toma como ejemplo el caso de la valoración de un ácido no nivelado de constante de equilibrio  $K_a$  y concentración analítica  $C_0$ , por una base nivelada del tipo  $\text{MOH}/\text{M}^+$ :

1) Procesos de reacción y predicción de las reacciones.

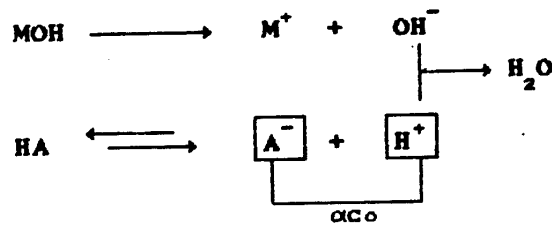
En el caso de estos ácidos las reacciones posibles detectables por cambios de conductividad para el intervalo  $0 < x < 1$  son:

- a) reacción del protón libre con  $\text{OH}^-$ .
- b) reacción del protón unido a  $\text{A}^-$  con  $\text{OH}^-$ .

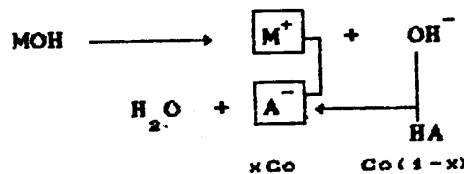
En realidad ambos fenómenos ocurren simultáneamente pero al principio de la valoración la reacción (a) "impone" la conductividad de la disolución y antes del punto de equivalencia la reacción (b) lo hace.

Se pueden representar los fenómenos de la siguiente manera:

Reacción (a):



Reacción (b):



Las especies químicas enmarcadas son las que determinan la conductividad de la disolución predominantemente en las etapas indicadas de la valoración. Por supuesto dependiendo de la fuerza relativa del ácido que se valora dependerá la extensión de predominio de la reacción (a) o de la reacción (b).

Para los ácidos débiles, muy poco disociados, el valor del grado de disociación es menor al 10% por lo que la reacción prácticamente no ocurre y es la reacción (b) la que determina la conductividad de la disolución desde valores de  $x$  menores a 0.1 aproximadamente.

Por el contrario si se trata de ácidos fuertes,  $\alpha > 0.9$ , la reacción (a) determinará el valor de la conductividad prácticamente en todo el intervalo de  $0 < x < 1$  y la curva de valoración es igual a la que se predice para los ácidos nivelados ya estudiados en el apartado anterior.

La predicción de la curva de valoración se vuelve interesante en el caso de los ácidos de fuerza media ya que ambas reacciones determinan la forma de la curva de valoración para el intervalo  $0 < x < 1$ .

## 2) Tabla de variación de especies.

Se presenta la tabla de variación de especies en función de la fracción agregada de titulante,  $x$ , y de la fracción disociada del ácido,  $\alpha$ .

$HA$	+	$M^+$	+	$OH^-$	$\rightleftharpoons$	$H_2O$	+	$A^-$	+	$M^+$
in Co(1- $\alpha$ )		0		0				$\alpha Co$		
agr		$x Co$		$x Co$						
a.p.e										
Co(1- $\alpha-x$ )		$x Co$		$\cong 0$				$Co(\alpha + x)$		
p.e										
$\epsilon$		$Co$		$\epsilon$				$\cong Co$		
d.p.e										
		$\cong 0$		$x Co$		$Co(x+\alpha-1)$		$\cong Co$		

NOTA: al punto de equivalencia  $x = 1 - \alpha$ .

3) Cálculo de  $x = f(\alpha)$

La curva de valoración teórica se efectuará en función de la fracción de titulante agregada  $x$ , ya que el estudio en función de volumen dificulta innecesariamente el cálculo. Se considera que la concentración  $Co$  del ácido a titular está por arriba de  $5 \times 10^{-6}$  M por lo que los iones del agua no interfieren.

Se muestran las ecuaciones para el caso en que sólo es válida la aproximación del medio ácido sobre la ecuación general ácido-base (ecuación de Charlot) y se anota su simplificación para los ácidos débiles con fines comparativos en algunas etapas de la valoración.

Para  $x = 0$ .

$$[H^+] = [A^-] = \alpha Co$$

$$\kappa = \lambda_H^0 [H^+] + \lambda_A^0 [A^-] = (\lambda_H^0 + \lambda_A^0) \alpha Co = \Lambda_{HA}^0 \alpha Co \quad \text{para } Co \text{ en mol/cm}^3,$$

La concentración de  $[H^+] = \alpha Co$  se calcula con la ecuación general siguiente:

$$[H^+] = \frac{Ka(Co - [H^+])}{[H^+]} \quad \text{para } Co \text{ en mol/l.}$$

o bien:  $[H^+]^2 + Ka[H^+] - KaCo = 0.$

Resolviendo el polinomio cuadrado:

$$[H^+] = \left[ \frac{-Ka + [Ka^2 + 4KaCo]^{1/2}}{2} \right] [10^{-9}] = \alpha Co$$

para obtener  $[H^+]$  en unidades de  $mol/cm^3$ .

Sustituyendo la concentración de  $[H^+]$  obtenida de resolver el polinomio en la ecuación de conductividad se llega a:

$$\alpha = \Lambda_{HA}^{\circ} \left[ \frac{-K_a + [K_a^2 + 4K_a C_0]^{1/2}}{2} \right] (10^{-3}) \quad \dots\dots\dots 2.1.p$$

nota: en 2.1.p  $C_0$  está expresada en mol/l .

La ecuación 2.1.p es válida también para los ácidos débiles sin embargo para dichos ácidos puede simplificarse de la siguiente manera:

Si  $\log \frac{K_a}{C_0} < -2$ ,  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $[H^+] = (K_a C_0)^{1/2}$  ;

$$\alpha = \Lambda_{HA}^{\circ} [ (K_a C_0)^{-5/2} ] \quad C_0 \text{ en mol/l.}$$

Antes del punto de equivalencia,  $0 < x < 1$ :

Las ecuaciones para el cálculo de la conductividad específica consideran la cantidad de HA disociado y que se consume mediante la reacción (a) al principio de la valoración y la cantidad de MA formada por neutralización del ácido HA no disociado.

$$[H^+] = \alpha C_0(1-x) ; [A^-] = \alpha C_0(1+x) \quad \text{iones de la reacción (a)}$$

$$[A^-] = x C_0 = [M^+] \quad \text{iones predominantes de la reacción (b).}$$

La conductividad se calcula considerando el aporte de los iones predominantes de la reacción (a) y (b):

$$\alpha = \Lambda_{HA}^{\circ} [H^+] + \Lambda_{MA}^{\circ} C_{MA} = \Lambda_{HA}^{\circ} [H^+] + \Lambda_{MA}^{\circ} x C_0$$

La concentración de  $[H^+]$  se calcula por medio de la ecuación general:

$$[H^+] = \frac{K_a [C_0(1-x) - [H^+]]}{x C_0 + [H^+]}$$

o bien:

$$[H^+]^2 + [H^+](K_a + x C_0) - K_a C_0(1-x) = 0$$

Es conveniente recordar el balance de masa del ácido HA:

$$[HA]_T = [A^-] + [HA] = x C_0 + C_0(1-x) = C_0$$

Resolviendo el polinomio cuadrado se llega a:

$$[H^+] = \frac{-(K_a + xC_0) + [(K_a + xC_0)^2 + 4K_a C_0(1-x)]^{1/2}}{2}$$

Una vez resuelto el polinomio puede calcularse la conductividad específica en esta etapa de la valoración:

$$\kappa = \Lambda_{HA}^{\circ} \left[ \frac{(K_a + xC_0) + [(K_a + xC_0)^2 + 4K_a C_0(1-x)]^{1/2}}{2} \right] (10^{-9}) + (\Lambda_{MA}^{\circ} xC_0)(10^{-9})$$

ecuación 2.1.q,  $C_0$  expresada en mol/l. Ésta incluye a la ec. 2.1.p

Para ácidos de fuerza media cuyo valor de  $\log \frac{K_a}{C_0} \approx -2$  es posible calcular la concentración de  $[H^+]$  efectuando una aproximación más sobre la ecuación general:

$$[H^+] = K_a \frac{1-x}{x}$$

simplificando la ecuación 2.1.q para el cálculo de la conductividad:

$$\kappa = \Lambda_{HA}^{\circ} K_a \frac{1-x}{x} + \Lambda_{MA}^{\circ} xC_0(10^{-9})$$

Para ácidos muy débiles,  $\log \frac{K_a}{C_0} < -4$ , la concentración de  $[H^+]$  se vuelve despreciable prácticamente desde el inicio de la valoración por lo que la reacción (b) impone la conductividad de la disolución:

$$\kappa = \Lambda_{MA}^{\circ} xC_0 \quad \text{para } C_0 \text{ en mol/cm}^3.$$

Al punto de equivalencia,  $x = 1$ :

La sal producida MA determina la conductividad al punto de equivalencia:

$$\kappa = \Lambda_{MA}^{\circ} C_0 \quad \dots\dots\dots 2.1.r$$

para  $C_0$  en mol/cm<sup>3</sup>.

Después del punto de equivalencia,  $x > 1$ :

El exceso de NaOH incrementa la conductividad dada la alta conductividad iónica del ión hidroxilo. El cálculo de  $\kappa$  se efectúa tomando en cuenta la cantidad de sal producida y el exceso de NaOH. La ecuación 2.1.f deducida para el caso de los ácidos nivelados:

$$\frac{\kappa}{C_0} = \Lambda = (\lambda_A^\circ - \lambda_{OH}^\circ) + (\lambda_{MOH}^\circ) \times \dots\dots\dots 2.1.f$$

La ecuación anterior puede expresarse de manera que se muestra mas claramente el aporte de MA y MOH en solución:

$$\kappa = \Lambda_{MA}^\circ C_0 + \Lambda_{MOH}^\circ C_0(x-1) \dots\dots\dots 2.1.s$$

para  $C_0$  en mol/cm<sup>3</sup>.

Para mostrar la validez de las ecuaciones deducidas se presentan las curvas de valoración teóricas de un ácido de concentración analítica 10<sup>-3</sup> M y cuatro seis valores hipotéticos de pKa:

- A) pKa = 6.0;
- B) pKa = 5.0;
- C) pKa = 4.0;
- D) pKa = 3.5;
- E) pKa = 3.0;
- F) pKa = 2.0.

Para la demostración se considera un valor de  $\lambda_M^\circ = \lambda_A^\circ$  e igual a 50 Scm<sup>2</sup>/mol.

La figura 4.1.j muestra la curvas de valoración teóricas obtenidas.

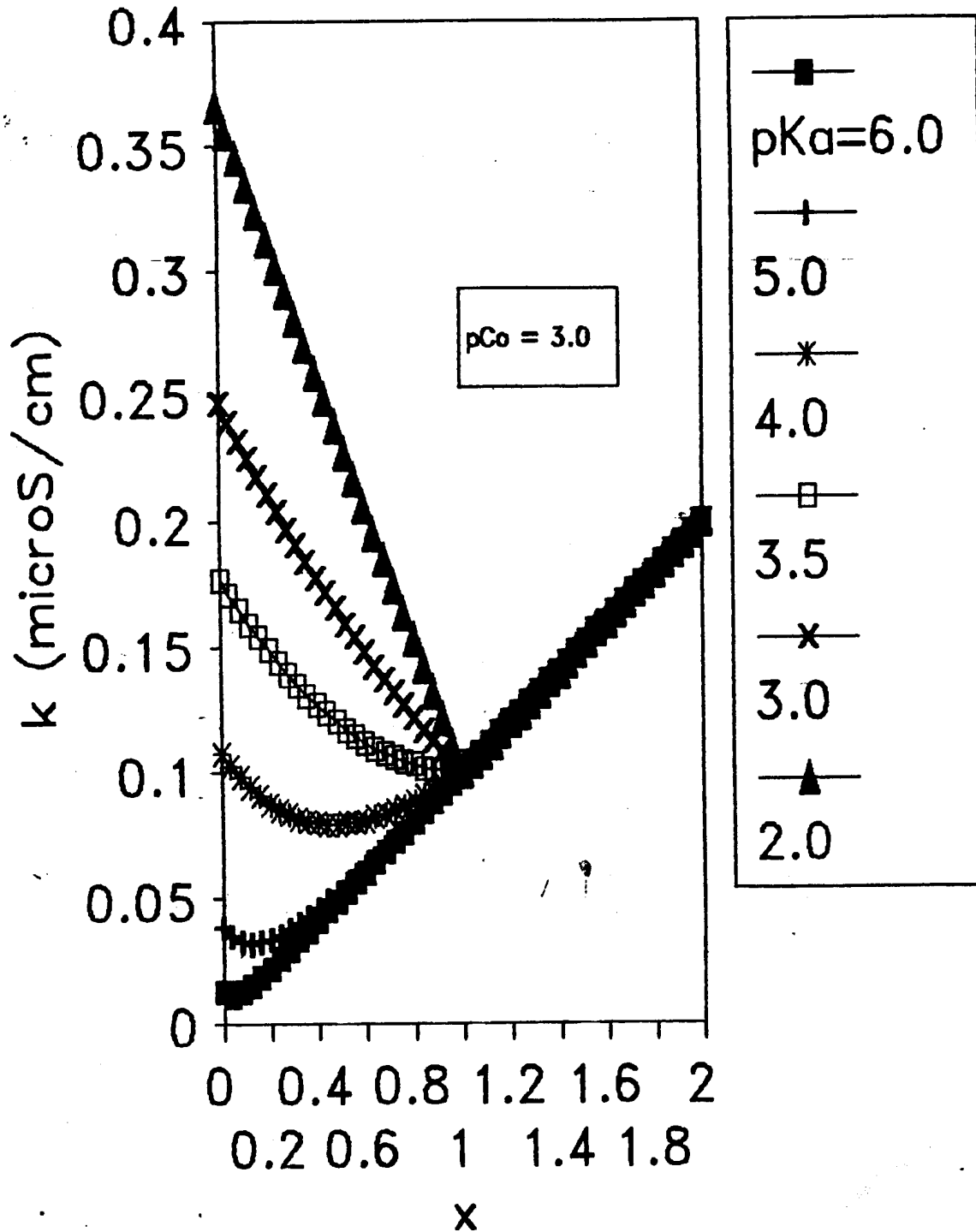
En efecto como se observa cuando la fuerza del ácido no nivelado aumenta (pKa = 2.0, pCo = 3) la curva de valoración se comporta como aquella obtenida para los sistemas nivelados.

Si  $\log \frac{K_a}{C_0}$  se vuelve muy pequeño, esto es, el ácido es muy débil la curva de valoración esta compuesta de dos líneas rectas de pendiente positiva lo cual no es muy adecuado para la localización del punto final experimentalmente.

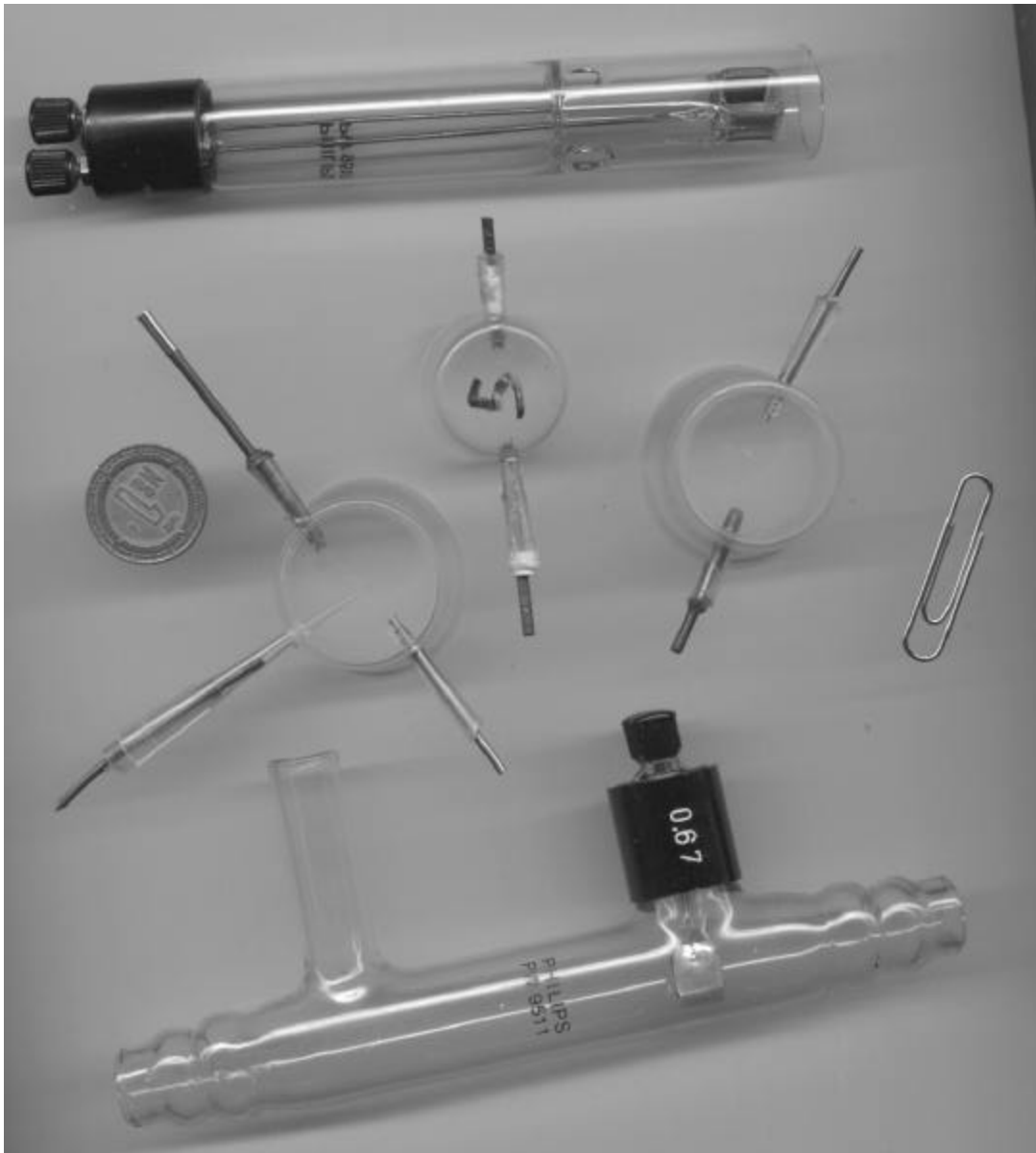
En el capítulo correspondiente a ejemplos resueltos se ilustra cómo por medio de equilibrios condicionados es posible mejorar la localización del punto final de los ácidos muy débiles.



Figura 2.1.j  
ácidos no nivelados



***anexo I: celdas conductimétricas***



*anexo II: Gráficas de Kohlrausch.*

