

Alejandro Baeza



**FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM
QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL
I
Serie de problemas
Conductimetría**

Dr. Alejandro Baeza

2004

ELECTROQUIMICA ANALITICA

Ejercicios variados de conductimetría.

Dr. Alejandro Baeza

1.0 Planteamiento del sistema en estudio

Se preparan 10 mL de una disolución de sulfato de sodio 1 mmol/L (solución A). A la disolución anterior se le adicionan 10 mL de nitrato de bario (II) 1 mmol/L. Se agita hasta alcanzar el equilibrio de formación de BaSO₄ poco soluble (solución B). A la disolución anterior se le adicionan 10 mL de nitrato de potasio 10 mmol/L (solución C). Se reportan los siguientes valores de *conductividades equivalentes límite*⁽¹⁾:

Table 39

Mobility of Selected Ions at 25 °C and Infinite Dilution

Equivalent conductivity (ohm⁻¹.cm²) of the electrolyte λ_{BA} is numerically equal to the sum of the mobilities of both ions: λ_{BA} = λ_{B+} + λ_{A-}

Cations	λ _{B+}	Anions	λ _{A-}
H ⁺	362	OH ⁻	205
K ⁺	76	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	114
NH ₄ ⁺	76	1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	104
Tl ⁺	75	1/2 SO ₄ ²⁻	83
1/2 Pb ²⁺	73	1/2 CrO ₄ ²⁻	82
1/3 Fe ³⁺	68	Br ⁻	81
1/2 Ba ²⁺	66	1/3 PO ₄ ³⁻	80
Ag ⁺	64	I ⁻	80
1/2 Ca ²⁺	62	Cl ⁻	79
1/2 Sr ²⁺	62	NO ₃ ⁻	74
1/2 Cu ²⁺	57	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	74
1/2 Zn ²⁺	56	ClO ₄ ⁻	71
1/2 Mg ²⁺	55	1/2 CO ₃ ²⁻	70
1/2 Fe ²⁺	54	HCO ₃ ⁻	46
1/2 Ni ²⁺	52	CH ₃ CO ₂ ⁻	42
Na ⁺	52	IO ₃ ⁻	41
Li ⁺	39		

Preguntas:

- 1.0 Calcular la resistencia de la disolución (A) si se usó una celda de conductividad de 1 cm⁻¹.
- 1.0 Calcular la conductividad de la disolución (A)
- 2.0 Calcular la conductividad de la disolución (B)
- 3.0 Calcular la conductividad de la disolución (C)
- 4.0 Si ahora se usa una celda de conductividad de 0.2 cm⁻¹, calcular el valor de L de la disolución (C).

Bibliografía

(1) Ju. Lurie
 "Handbook of Analytical Chemistry. MIR Publishers. 1975. Pág. 299.

2.0 Planteamiento del sistema en estudio

Las placas de baquelita recubiertas de Cu^0 para electrónica requieren de un control estricto en cuanto al contenido de metal depositado. Para ello se propone cuantificar el cobre depositado mediante una operación analítica de valoración con monitoreo del punto final conductimétrico de acuerdo a las operaciones químicas siguientes:

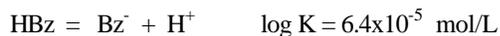
En un vaso de precipitados se coloca una placa cuyo contenido de Cu^0 es aproximadamente 1 mmol y se adicionan 100 mL de ácido nítrico 110/3 mM. Después de disolución completa del metal, el exceso de ácido nítrico se valora con hidróxido de sodio 0.1 M.

Preguntas

- 1.0 Predecir las reacciones ácido-base de valoración.
- 2.0 Escribir las reacciones de valoración considerando todos los iones en disolución.
- 3.0 Escribir sendas tablas de variación de especies en función de C_0 (concentración analítica del naito) y del parámetro adimensional $f = (n_{agr}/n_0)$.
- 4.0 Encontrar las funciones $\kappa = f(f)$ que permitan calcular la conductividad durante el proceso.
- 5.0 Calcular la conductividad para los puntos críticos de la valoración (0, 100, 200, 300% de avance de la operación analítica de valoración).
- 6.0 Representar gráficamente la función $\kappa = f(f)$.
- 7.0 Proponer un protocolo experimental para determinar el grosor de la película de Cu^0 en estas placas electrónicas.

3.0 Conductimetría

Trazar la curva de valoración conductimétrica teórica de una mezcla constituida por 10 mL de benzoato de sodio 1 mM si se valora con HCl. Considerar la siguiente información:



- a) Efectuar el estudio con los parámetros adimensionales siguientes:

$$\Psi = (\kappa/\kappa_0) \quad f = (n_{agr}/n_0)$$

Considerar los datos de λ^0 del documento de apoyo de clase.

4.0 Planteamiento del sistema en estudio

Se conoce la siguiente información para el sistema del Cr(VI)⁽¹⁾:

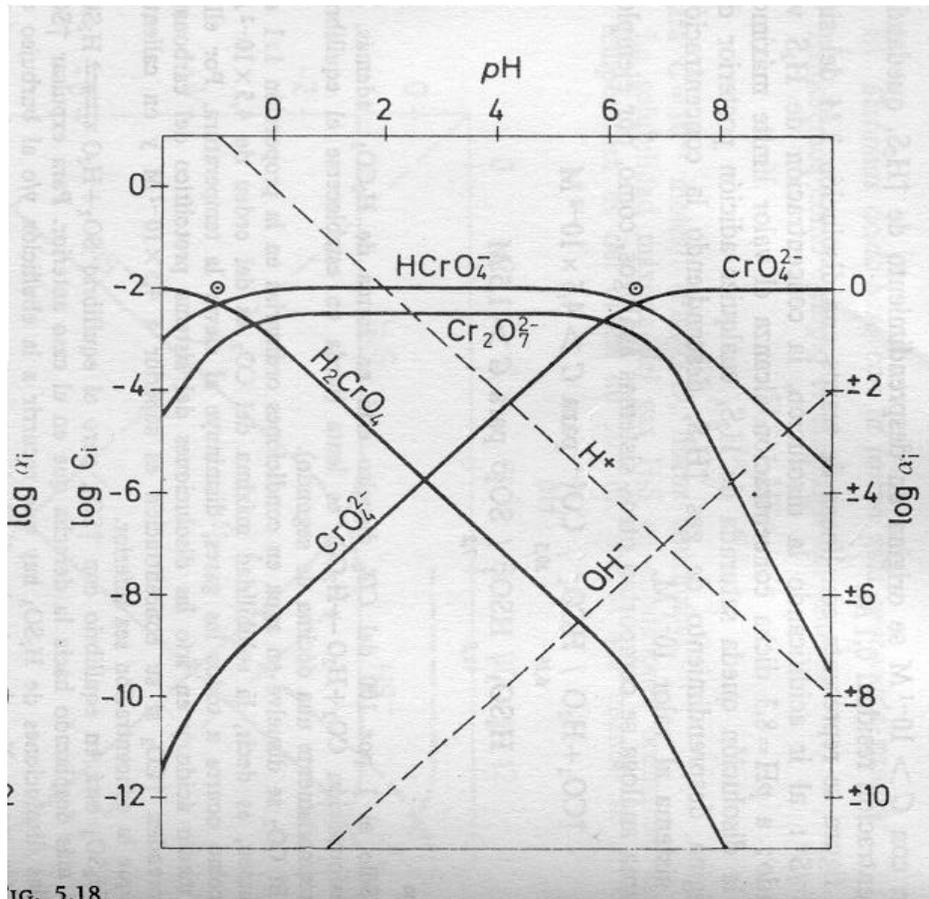


Fig. 5.18.

Los valores de conductividad equivalente límite ($\text{Seq}^{-1}\text{cm}^2$)⁽²⁾ son: cromato 82; potasio 76; hidronio 360, hidroxilo 200, bicromato 50, dicromato 70, cloruro 80.

Preguntas

- 5.0 Trazar la curva de valoración teórica de cromato de potasio por el HCl con los parámetros adimensionales $\Psi=f(f)$.

Referencias

- (1) Santiago Vicente Perez
"Química de las disoluciones: Diagramas y cálculos gráficos"
Alhambra Universidad. 1985.
- (2) J.J: Lurie
"Handbook of Analytical Chemistry"
MIR Publishers. 1978

5.0 Conductimetría

Un compuesto nuevo que se designa como B puede valorarse conductimétricamente por adiciones de NaOH fC_0 . Trazar la curva de valoración teórica $\kappa = f(f)$ para una disolución $C_0=21$ mM. Considerar que $\lambda_{HB^+}^{\circ}=50$ S cm² mol⁻¹. Los demás valores de conductividades molares límite consultarlos de los documentos de clase. El pKa del par $HB^+/B = 5.0$

6.0 Conductimetría analítica

- Definir migración iónica
- Explicar la *Ley límite de migración iónica de Kohlrausch*
- Explicar el aporte de la ecuación de *Debye-Hückel-Osanger* al modelo anterior
- Escribir el término de la ecuación de Kohlrausch que se omite en las aproximaciones al cálculo.
- Explicar en que se basa la despreciación anterior.
- Escribir la ecuación para calcular la conductividad durante la valoración de un ácido no-nivelado, aproximadamente disociado un 10% en $f=0$, en la zona $0 < f < 1$, donde $f = n_{agr}/n_0$.

7.0 Conductimetría.

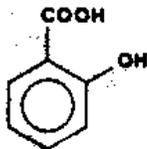
Se valoran 10 mL de dicromato de potasio 10 mF con NaOH 10 mF. La conductividad de la disolución al punto de equivalencia es:-----|-----|

Considerar los valores de conductividad molar límite siguientes:
dicromato: 100; cromato: 164; potasio=76; sodio=52; hidroxilo=205 y que el valor de la constante de celda es 1 cm⁻¹.

Problema 8.

Planteamiento del sistema en estudio.

El ácido salicílico se puede valorar con NaOH para el control de la materia prima en la producción de aspirinas. Se sabe que:



$$pK_{1H}^{H_2A} = 2.9$$

$$pK_{1H}^{HA} = 13.1$$

ácido salicílico = H_2A

$$\lambda_{HA^-}^0 = 50 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{A^{2-}}^0 = 150 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Preguntas:

- 1.0 Trazar la curva de valoración conductimétrica teórica de ácido salicílico $C_0 = 0.1 \text{ mM}$ por adiciones $x C_0$ de NaOH.

Auxiliarse del Capítulo II del artículo "conductimetría Analítica"

Problema 9

Contestar falso (F) o verdadero (V):

- 1.0 El potencial alterno en conductimetría evita la polarización del electrodo
(_____)
- 2.0 En las mediciones conductimétricas comerciales el platino/platinado constituye el electrodo de referencia.
(_____)
- 3.0 La migración iónica es unidireccional en todo momento:
(_____)

- 4.0 La resistencia de la disolución es directamente proporcional a la concentración analítica o total:
(_____)
- 5.0 La conductividad molar es directamente proporcional a cualquier concentración molar efectiva
(_____)
- 6.0 La ley de Kolrausch propone la migración iónica puntual:
(_____)
- 7.0 La ley de Kolrausch solo es válida para electrolitos verdaderos:
(_____)
- 8.0 La constante de Kolrausch se modifica por las interacciones ión-ión en soluciones concentradas:
(_____)
- 9.0 La electroforesis en gel depende fuertemente del efecto Joule:
(_____)
- 10.0 En la electroforesis capilar la fase estacionaria de retención isotérmica adsorptiva cromatográfica esta constituida por la silica-gel:
(_____)

Problema 10

Planteamiento del sistema en estudio

Predecir la curva de titulación teórica de una mezcla de 0.1 mL de NaCl 1 mM con agua c.b.p. 2 mL, por el nitrato de plata en adiciones fCo. Considerar los datos de la tabla 29 del problema 1.

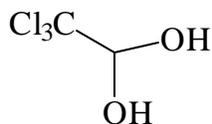
¿Es posible efectuar dicha titulación potenciométricamente? Comparar y concluir.

Efectuar el estudio con apoyo de sendos diagramas logarítmicos de concentración.

Problema 11

Planteamiento del sistema en estudio

El hidrato de cloral [I] es una de las drogas hipnóticas más antiguas sintetizada en 1832 y aún se usa como anestésico en ciertos casos de neurosis⁽¹⁾. Barcza y Lenner⁽²⁾ han encontrado que el hidrato de cloral presenta un comportamiento del tipo: $\Lambda = 82.54 \text{ Scm}^2\text{eq}^{-1} - 23.1C$ ($r^2=0.9999$) para concentraciones crecientes C de [I] en presencia de NaCl 1 mol/L. Para disoluciones de NaCl se encuentra un comportamiento Kohlrauschiano: $\Lambda = 126.45\text{Scm}^2\text{eq}^{-1} - 43.71\sqrt{C}$.



[I]

Preguntas

- 1.0 ¿A qué puede deberse la disminución de la conductividad del NaCl en presencia de concentraciones crecientes de hidrato de cloral?
- 2.0 ¿Sería entonces posible proponer un método titulométrico con cloruro de sodio para controlar la pureza de hidrato de cloral en materia prima para formulaciones farmacéuticas posteriores?
- 3.0 ¿Cómo sería la forma de la curva de titulación? ¿Porqué?.

Referencias

- (1) Alfred Martin
Physical Pharmacy
Fourth Edition
Lea & Febiger, Philadelphia, London.
1993.
- (2) L. Barcza and L. Lenner
J. Pharm. Sci. **77**(1988)622.

Problema 12

Planteamiento del sistema en estudio

Las disoluciones iónicas se comportan como conductores eléctricos y en consecuencia obedecen a la ley de Ohm bajo ciertas condiciones controladas.

Al imponer una diferencia de potencial entre las placas se provocará un movimiento de cargas en el seno de la disolución por medio del movimiento unidireccional de los iones en solución. El paso de corriente sufrirá una resistencia dada por el medio (disolvente) en función de las propiedades eléctricas de éste, de la magnitud del campo eléctrico impuesto y de la carga tamaño de los iones.

La resistencia al paso de corriente viene dada por:

$$R = \rho (l/A)$$

La relación entre tal resistencia y la concentración de los iones en solución no es directa, por lo que se estudia el fenómeno en términos de la conductancia y no la resistencia de la solución:

$$\frac{1}{R} = L = \kappa \left[\frac{l}{A} \right]^{-1}$$

Donde la *conductancia*, L, se expresa en unidades de Ω^{-1} o Siemens, S; κ es la *conductividad* de la disolución, y se expresa en S/cm; y la relación (l/A) se denomina *constante de celda*, expresado en cm^{-1} .

La relación entre conductividad y concentración, se expresa mediante las siguientes relaciones:

$$\Lambda = \left(\frac{\mathbf{k}}{C} \right) \quad \text{Conductividad Molar (} c = \text{mol/m}^3 \text{) (S m}^2 \text{/ mol)}$$

$$\Lambda_m = \left(\frac{\mathbf{k} * 1000}{C_o} \right) \quad \text{Conductividad Molar* (} c_o = \text{mol/L) (S m}^2 \text{/ mol)}$$

$$\Lambda_e = \left(\frac{\mathbf{k} * 1000}{C_e} \right) \quad \text{Conductividad Equivalente (} N = C_o / Z = \text{eq/L) (S cm}^2 \text{/ eq)}$$

$$* 1 \text{ mol/L} = 10^3 \text{ mol/m}^3$$

De tal manera que la relación entre la magnitud experimental medida, L, y la concentración es:

$$L = \frac{\Lambda * C_o}{1000(l/A)}$$

La posibilidad de predicción de los valores de L la proporciona la ley de Kohlraush que establece que para concentraciones muy bajas (dilución infinita) la conductividad de un electrolito verdadero es la suma de las conductividades equivalentes (a disolución infinita) de los iones que constituyen tal electrolito:

$$\text{Sí } C_{\text{equiv}} \longrightarrow 0 \quad \Lambda_e \longrightarrow \Lambda^\circ = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$$

Los valores de λ° son característicos de cada ion en medio reaccional dado y se encuentran reportados en tablas como muchos parámetros termodinámicos útiles en Química Analítica.

La conductancia de una disolución de un electrolito verdadero del tipo A_aB_b estaría dada por:

$$A_aB_b \longrightarrow bA^{a+} + aB^{b-}$$

Inicio	C_0		
Fin	0	bC_0	aC_0

$$L = \frac{C_0}{1000(l/A)} [abI^\circ_A + abI^\circ_B] = \frac{ab\Lambda^\circ_{AB} C_0}{1000 * (l/A)}$$

Donde (l/A) = constante de celda; λ° = conductividades equivalentes límite expresada en $S \text{ cm}^2 / \text{eq}$

Curvas de valoración ácido/base conductímetricas⁽¹⁾.

Las relaciones encontradas anteriormente permiten predecir la evolución de L en el transcurso de las valoraciones de ácidos del tipo HA/A^- o HB^+/B por NaOH y poner de manifiesto el punto final de la valoración.

Para ácidos totalmente disociados: $HA \longrightarrow A^- + H^+$ la conductancia varía según:

$$f = 0 \quad L = \frac{\Lambda^\circ_{HA} * C_0}{1000(l/A)}$$

$$0 < f < 1 \quad L = \frac{C_0}{1000(l/A)} * (I^\circ_H (1-f) + I^\circ_{Na} f + I^\circ_A)$$

$$f = 1 \quad L = \frac{\Lambda^\circ_{NaA} * C_0}{1000(l/A)}$$

$$f > 1 \quad L = \frac{C_0}{1000(l/A)} * (I^\circ_{OH} (f-1) + I^\circ_{Na} f + I^\circ_A)$$

Para los ácidos que no se disocian totalmente: $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$.

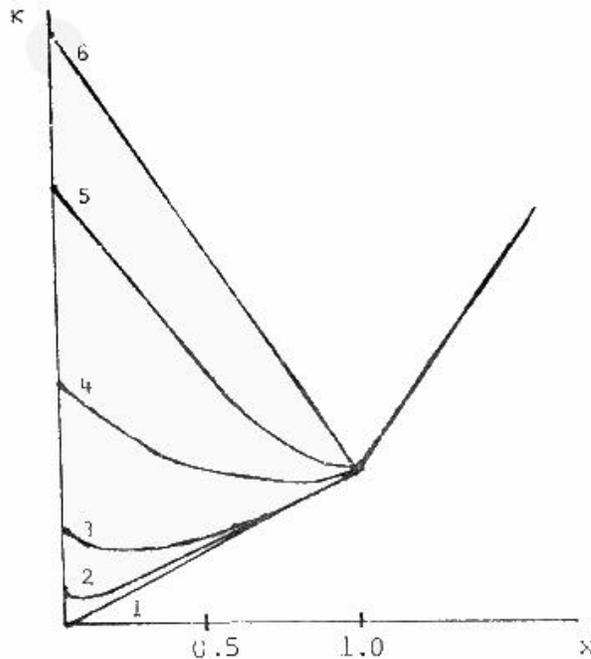
$$f = 0 \quad L = \frac{\Lambda_{HA}^{\circ} aCo}{1000(l/A)} \quad \text{donde } Ka / Co = \alpha^2 / 1 - \alpha$$

$$0 < f < 1 \quad L = \frac{1}{1000(l/A)} * \Lambda_{NaA}^{\circ} fCo + \Lambda_{HA}^{\circ} [(fCo - Ka) + 4KaCo - (fCo + Ka)]^{1/2}$$

$f = 1$ y $f > 1$ L se calcula igual que para el caso anterior

La conductimetría a diferencia de las titulaciones potenciométricas pone en evidencia la disociación inicial del ácido a valorar, por lo que es una técnica útil en el estudio de la fuerza relativa de los pares ácido/base y de los complejos.

El perfil de las valoraciones se muestra en la siguiente figura:



Curvas de valoración $\kappa = f(x)$ de HA por NaOH para diversos valores de $\log(Ka/Co)$:

- (1) -2.7
- (2) -1.7
- (3) -0.7
- (4) -0.7
- (5) 0.3
- (6) >0.7

Bibliografía

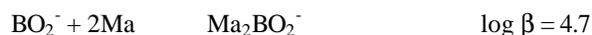
- (1) P. Souchay
 “Química Física. Termodinámica Química”
 Toray-masson, S. A. Barcelona. 1972. Pág. 343.

Preguntas

Con base a los valores de conductividades equivalentes límites reportados en la literatura, predecir las curvas de valoración teóricas que se obtendrían si se valorara con NaOH 0.01F los siguientes ácidos:

- a) 10 mL de HCl 0.01 F + H₂O c.b.p. 50 mL
 b) 10 mL de HBO₂ 0.01 F + H₂O c.b.p. 50 mL
 c) 10 mL de HBO₂ 0.01 F + 8 g de manitol + H₂O c.b.p. 50 mL

Considerar que:



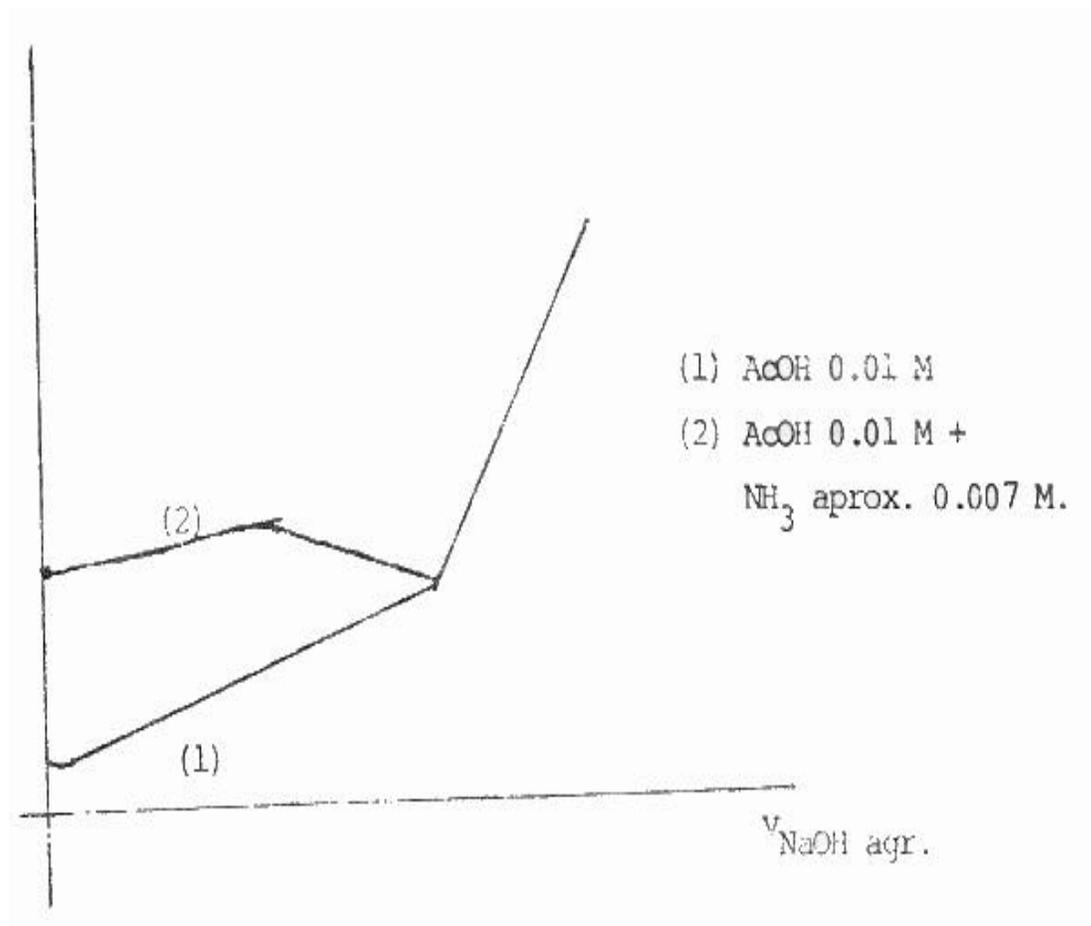
$$I^\circ_{\text{BO}_2^-} = I^\circ_{\text{MaBO}_2^-} = I^\circ_{\text{Ma}_2\text{BO}_2^-} = 80 \text{Scm}^2 / \text{eq} \quad \text{y} \quad (l/A) = 0.8 \text{cm}^{-1}$$

NOTA: Al igual que las curvas de titulación fotométricas, las curvas conductimétricas son muy sensibles a la dilución, por lo que se deben predecir las curvas tomando en cuenta a ésta en los cálculos, si se desea hacer el estudio en función del volumen agregado.

Se aconseja utilizar las formulas propuestas o bien un diagrama logarítmico de variación de especies.

Problema 13

En la valoración de los ácidos débiles es usual el empleo de NH_3 para mejorar la detección del punto final. Tal es el caso de la valoración del ácido acético en ausencia y presencia de amoníaco:



Preguntas

- 1.0 Predecir las curvas de titulación teóricas anteriores.

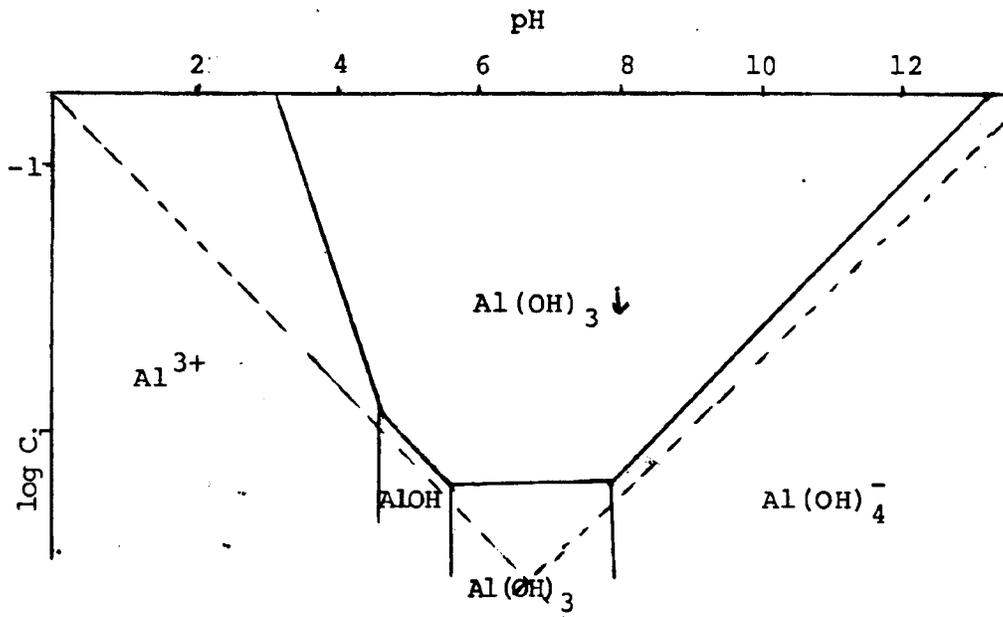
Problema 12

1.0 Planteamiento del problema:

La producción de Al requiere la utilización de disoluciones ácida. El control de la concentración de este metal se efectúa por valoración con NaOH estándar y monitoreo potenciométrico o conductimétrico, de acuerdo a la siguiente técnica:

A 100 ml de una disolución acuosa de ácido nítrico 1/5 N, se agregan 4.26 g de nitrato de aluminio, se lleva a un aforo final de 100 ml de agua pura (disolución A). Se adiciona a la disolución A fracción x de Co de NaOH.

Se sabe que los procesos de reacción involucrados son:



Trazar la curva de valoración conductimétrica teórica, L=f(x), para la operación química propuesta arriba. Indicar las tablas de variación de especies y las ecuaciones correspondientes para el cálculo de la conductancia.

2.0 Datos complementarios.

Considerar la constante de celda igual a 1 cm⁻¹. Consultar los valores de λ^o que se requieran en las tablas disponibles en la literatura. Considerar los valores de λ^o de todas las especies de Al(III) en solución igual a 60 Scm²eq⁻¹.

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
NO SERA REVISADO NINGUN EXAMEN A LAPIZ Y NO REDACTADO.
TIEMPO DE EJECUCION 3 h.**

alex