



Conductimetría III: Titulaciones conductimétricas

1.- Descripción general.

Para este caso se considerará que tanto el analito como el titulante son electrolitos fuertes.

1.- Elaborar la tabla de variación de especies. Para esto se debe identificar a los iones que reaccionan para formar un producto poco soluble (titulaciones de precipitación) o agua (titulaciones ácido-base).

Es muy recomendable expresar analito y titulante en forma disociada para poder plantear la variación de la concentración de los iones, que son los responsables de la respuesta conductimétrica. Dicha expresión debe estar balanceada con los coeficientes estequiométricos adecuados.

En este ejemplo general se considerará que el catión M^{m+} reacciona con el anión Y^{y-} para formar el compuesto M_yY_m que es poco soluble.

	Analito		Titulante	
	aM^{m+}	bX^{x-}	cN^{n+}	dY^{y-}
Inicio	C_0	$\frac{b}{a}C_0$		
Agrega			$\frac{c}{a}xC_0$	$\frac{d}{a}xC_0$
APE	$C_0(1-x)$	$\frac{b}{a}C_0$	$\frac{c}{a}xC_0$	ε
PE	ε'	$\frac{b}{a}C_0$	$\frac{c}{a}xC_0$	ε'
DPE	ε''	$\frac{b}{a}C_0$	$\frac{c}{a}xC_0$	$\frac{d}{a}C_0(x-1)$

2.- Identificar los iones predominantes en cada momento de la titulación. Dado que la titulación se monitorea conductimétricamente es necesario considerar a todos los iones presentes en todo momento de la titulación (analito, titulante y espectadores).

Inicio	M^{m+}	X^{x-}		PE	X^{x-}	N^{n+}	
APE	M^{m+}	X^{x-}	N^{n+}	DPE	X^{x-}	N^{n+}	Y^{y-}

Conductimetría III: Titulaciones conductimétricas

1.- Descripción general.

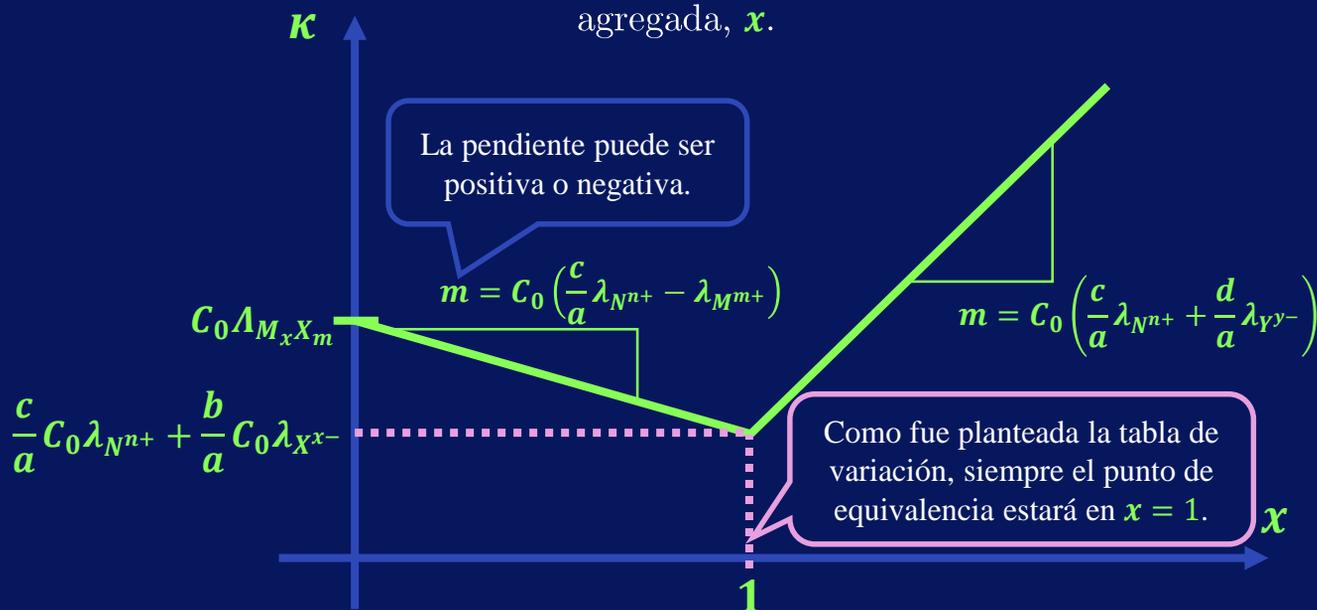
3.- Plantear las ecuaciones para calcular la conductividad en cada momento de la titulación. Se obtendrán dos puntos (al inicio y el punto de equivalencia) y dos intervalos (antes y después del punto de equivalencia). Se emplea la expresión:

$$\kappa = \sum_i c_i \lambda_i$$

Estrictamente se deberían emplear los valores de conductividad molar iónica, λ_i . Sin embargo, muchas veces se desconoce. Por ello, **en el planteamiento teórico**, se suele usar la **conductividad molar iónica límite**, λ_i^∞ , que brindan una **buena aproximación**.

Inicio	$\kappa = C_0 \lambda_{M^{m+}} + \frac{b}{a} C_0 \lambda_{X^{x-}} = C_0 \Lambda_{M_x X_m}$
APE	$\kappa = C_0 \left(\frac{c}{a} \lambda_{N^{n+}} - \lambda_{M^{m+}} \right) x + C_0 \Lambda_{M_x X_m}$
PE	$\kappa = \frac{c}{a} C_0 \lambda_{N^{n+}} + \frac{b}{a} C_0 \lambda_{X^{x-}}$
DPE	$\kappa = C_0 \left(\frac{c}{a} \lambda_{N^{n+}} + \frac{d}{a} \lambda_{Y^{y-}} \right) x + C_0 \left(\frac{b}{a} \lambda_{X^{x-}} - \frac{d}{a} \lambda_{Y^{y-}} \right)$

4.- Graficar los valores (puntos) y rectas (intervalos) obtenidos. En el gráfico se presentan los valores de conductividad, κ , en función de la fracción agregada, x .



Conductimetría III: Titulaciones conductimétricas

2.- Ejemplo 1: Titulación ácido – base.

Trazar la curva teórica de titulación de ácido bromhídrico con hidróxido de sodio. Considere una concentración inicial del ácido de 0.50 mmol/L.

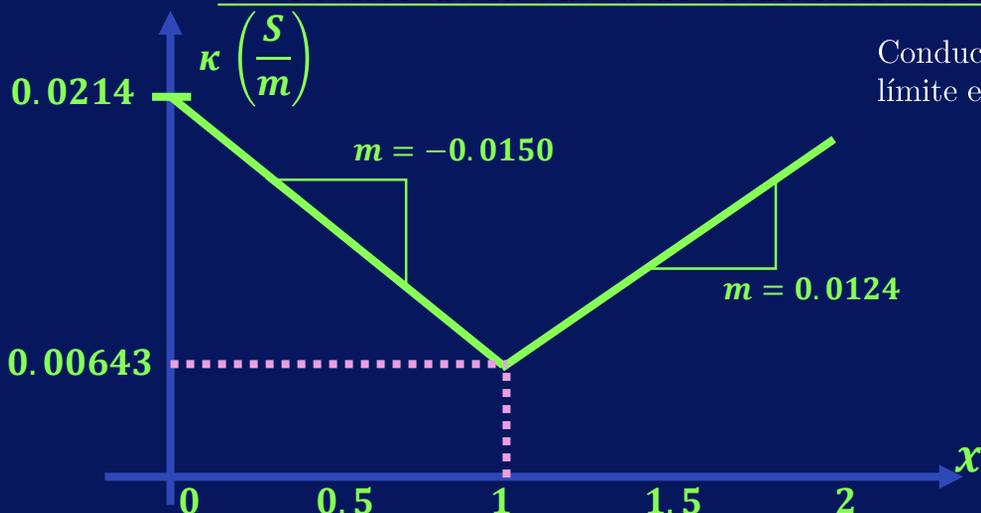
1.- Tabla de variación de especies.

	Analito		Titulante		2.- Iones predominantes.
	H^+	Br^-	Na^+	OH^-	
Inicio	C_0	C_0			H^+ Br^-
Agrega			$x C_0$	$x C_0$	
APE	$C_0(1-x)$	C_0	$x C_0$	ε	H^+ Br^- Na^+
PE	ε'	C_0	C_0	ε'	Br^- Na^+
DPE	ε''	C_0	$x C_0$	$C_0(x-1)$	Br^- Na^+ OH^-

3.- Ecuaciones para calcular la conductividad.

Inicio	$\kappa = C_0 \lambda_{H^+} + C_0 \lambda_{Br^-} = C_0 \Lambda_{HBr} = 0.0214$
APE	$\kappa = C_0(\lambda_{Na^+} - \lambda_{H^+})x + C_0 \Lambda_{HBr} = -0.0150x + 0.0214$
PE	$\kappa = C_0 \lambda_{Na^+} + C_0 \lambda_{Br^-} = 0.00643$
DPE	$\kappa = C_0(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})x + C_0(\lambda_{Br^-} - \lambda_{OH^-}) = 0.0124x - 0.00601$

4.- Gráfico de la curva de titulación teórica.



Conductividades molares iónicas límite en $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ a $25^\circ C$.

$$\begin{aligned} \lambda_{H^+}^\infty &= 349.81 \\ \lambda_{Na^+}^\infty &= 50.1 \\ \lambda_{OH^-}^\infty &= 198.3 \\ \lambda_{Br^-}^\infty &= 78.14 \end{aligned}$$

Conductimetría III: Titulaciones conductimétricas

3- Ejemplo 2: Titulación por precipitación.

Trazar la curva teórica de titulación de nitrato de bismuto (III) con sulfuro de sodio. Considere una concentración inicial de la sal de bismuto de 0.10 mmol/L.

1.- Tabla de variación de especies.

	Analito		Titulante		2.- Iones predominantes.
	$2Bi^{3+}$	$6NO_3^-$	$6Na^+$	$3S^{2-}$	
Inicio	C_0	$3C_0$			Bi^{3+} NO_3^-
Agrega			$3xC_0$	$\frac{3}{2}xC_0$	
APE	$C_0(1-x)$	$3C_0$	$3xC_0$	ε	Bi^{3+} NO_3^- Na^+
PE	ε'	$3C_0$	$3C_0$	ε'	NO_3^- Na^+
DPE	ε''	$3C_0$	$3xC_0$	$\frac{3}{2}C_0(x-1)$	NO_3^- Na^+ S^{2-}

3.- Ecuaciones para calcular la conductividad.

Inicio	$\kappa = C_0\lambda_{Bi^{3+}} + 3C_0\lambda_{NO_3^-} = C_0\Lambda_{Bi(NO_3)_3} = 4.14 \times 10^{-3}$
APE	$\kappa = C_0(3\lambda_{Na^+} - \lambda_{Bi^{3+}})x + C_0\Lambda_{Bi(NO_3)_3} = (-0.497x + 4.14) \times 10^{-3}$
PE	$\kappa = 3C_0\lambda_{Na^+} + 3C_0\lambda_{NO_3^-} = 3.65 \times 10^{-3}$
DPE	$\kappa = C_0(3\lambda_{Na^+} + \frac{3}{2}\lambda_{S^{2-}})x + C_0(3\lambda_{NO_3^-} - \frac{3}{2}\lambda_{S^{2-}}) = (3.45x + 0.194) \times 10^{-3}$

4.- Gráfico de la curva de titulación teórica.

