

4

APLICACIONES DE LAS MEDICIONES CONDUCTIMÉTRICAS

- 4.1 Determinación experimental de la conductividad molar límite de dos electrolitos KCl(fuerte) y CH_3COOH (débil)
- 4.2 Valoración ácido base por conductimetría
- 4.3 Determinación de solubilidad y del producto de solubilidad de sulfato de bario y cloruro de plata

Aplicaciones de las mediciones conductimétricas.

4.1 Determinación experimental de la conductividad molar límite de dos electrolitos KCl (fuerte) y CH₃COOH (débil).

Objetivo

Determinar la conductividad molar límite de dos electrolitos KCl y CH₃COOH (fuerte y débil) conductimétricamente

Introducción

La conductividad molar tiene dependencia con la concentración del electrolito, al aumentar la concentración ésta disminuye. Para electrolitos fuertes, la conductividad molar límite (Λ^0) puede ser determinada con la obtención de la conductividad molar en un intervalo de concentraciones. Estos valores son graficados vs la raíz de la concentración, siguiendo la ecuación de Kohlrausch.

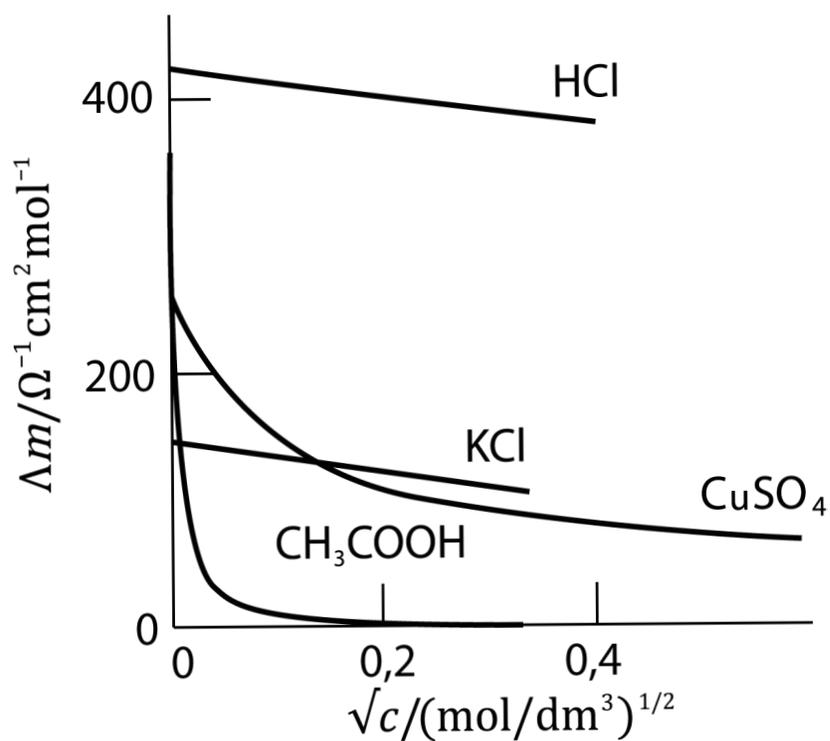
$$\Lambda = \Lambda^0 - k \sqrt{c}$$

Realizando una regresión lineal y extrapolando a una concentración igual a cero, se obtiene la ordenada al origen que es la conductividad molar límite. Se debe tener cuidado en trabajar en el intervalo de concentraciones donde la conductividad obedece esta ecuación.

Para la determinación de la conductividad molar límite en electrolitos débiles, los cuáles se disocian parcialmente, se aplica la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda C}{K \Lambda^2}$$

La ordenada al origen sería el inverso de la conductividad molar límite del electrolito débil.



Gráfica 4.1.1. Diagrama del comportamiento conductimétrico de las especies que participan en la reacción (Brunati-DeNapoli)

Método

Materiales	Equipo
<p>2 Matraces volumétricos de 100 mL 4 Matraces volumétricos de 50 mL 6 Vasos de precipitado de 50 mL 2 Pipetas volumétricas de 5 mL 2 Propipetas 1 Microespatula 1 Parrilla de agitación 1 Barra magnética 1 Piseta con agua desionizada.</p>	<ul style="list-style-type: none">• Conductímetro Oakton Eutech Instruments Bench 2700 Series• Balanza analítica (± 0.0001 g)

Reactivos
<ul style="list-style-type: none">• Cloruro de potasio KCl (RA). E= 99.5% m/m• Ácido acético (RA). CH₃COOH. E= 99.95% m/m; D= 1.05• Agua desionizada

Disoluciones
<ul style="list-style-type: none">• 50 mL de cada una de las siguientes disoluciones de KCl 0.20, 0.15, 0.10 y 0.05 M (a partir del reactivo analítico)• 50 mL de disolución de KCl 0.01 M (a partir de la disolución 0.1M)• 100 mL de cada una de las siguientes disoluciones de CH₃COOH 0.05 y 0.01 M (a partir del reactivo analítico)• 50 mL de disolución de CH₃COOH 0.005 M (a partir de la disolución 0.05 M)• 50 mL de disolución de CH₃COOH 0.0005M (a partir de la disolución 0.005M)• 50 mL de disolución 0.001 M (a partir de la disolución 0.01 M)• 50 mL de disolución 0.0001 M (a partir de la disolución 0.001 M)

Procedimiento

Preparación de disoluciones

Disoluciones de KCl

Realizar los cálculos químicos para preparar 50 mL de disoluciones 0.20, 0.15, 0.10, 0.05 M (Tabla 4.1.2)

Pesar la masa necesaria de reactivo analítico, disolver y llevar la disolución al volumen requerido en el matraz volumétrico

Diluciones de KCl

Medir una alícuota de 5.0 mL de disolución de KCl 0.1 M y llevarlo a 50 mL (para obtener la disolución 0.01 M)

Disoluciones de (CH₃COOH)

Realizar cálculos químicos para preparar 100 mL de disoluciones 0.05 y 0.01 M (Tabla 4.1.2).

Medir el volumen de reactivo analítico, trasvasarlo al matraz volumétrico y llevarlo al volumen requerido, en el matraz volumétrico

Diluciones de ácido acético (CH₃COOH)

Medir una alícuota de:

5.0 mL de disolución 0,05 M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.005 M)

5.0 mL de disolución 0.005M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.0005M)

5.0 mL de disolución 0.01 M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.001 M)

5.0 mL de disolución 0.001 M y llevarla a 50 mL (para obtener la disolución 0.0001 M)

Nota: Las disoluciones se preparan con agua desionizada. Se realizan cinco réplicas de la medición de la conductividad de las disoluciones para ambos electrolitos.

Medir la conductividad de las disoluciones

Para las disoluciones de KCl

Colocar cada una de las disoluciones en un vaso de precipitado de 50 mL y etiquetar

Medir la conductividad de las cinco disoluciones, con base en el montaje experimental (Figura. 4.1.2.). El electrodo debe quedar sumergido en la disolución (No agitar)

La medición debe realizarse de menor a mayor concentración (evitar variación en cada una de las concentraciones)

Registrar los valores correspondientes

Para las disoluciones de ácido acético CH_3COOH

Desarrollar el mismo procedimiento anterior.

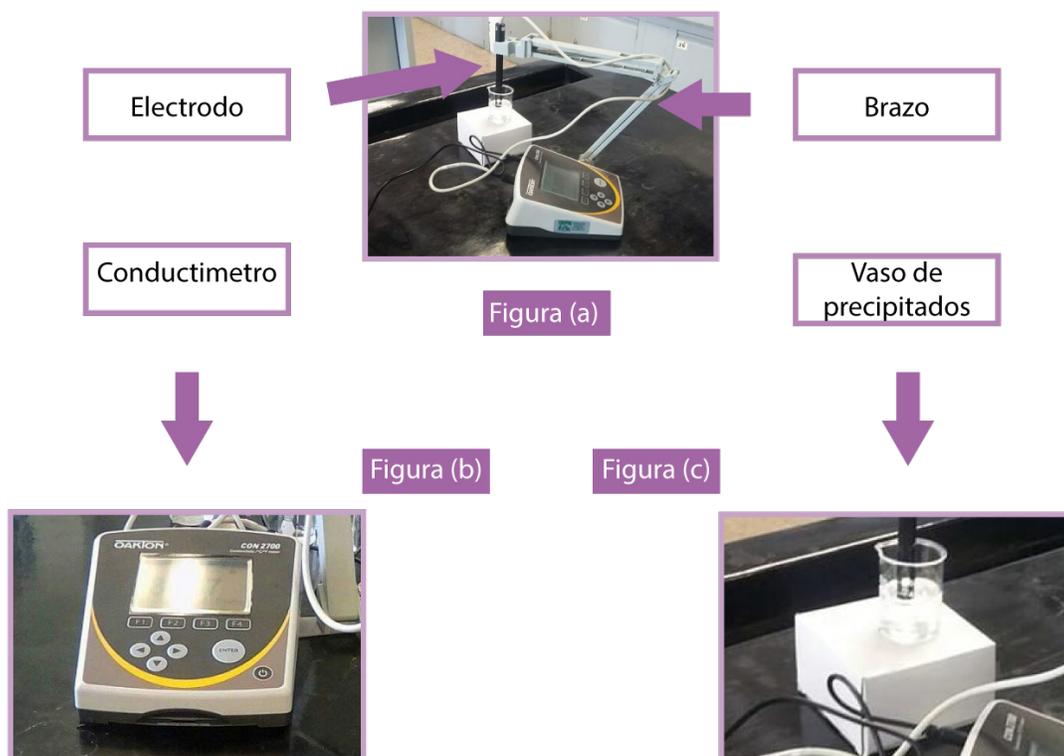


Figura 4.1.2. a) Montaje el equipo para la medición de la conductividad de las disoluciones.

b) Conductímetro Oakton.

c) Electrodo sumergido en la disolución para medir su conductividad.

Tabla 4.1.1 . Concentraciones de KCl y CH ₃ COOH para determinar su conductividad		
Sistema	Cloruro de Potasio KCl	Ácido acético CH ₃ COOH
	(M)	(M)
1	0.2	0.05
2	0.15	0.01
3	0.1	0.005
4	0.05	0.001
5	0.01	0.0005
6	-----	0.0001

Resultados

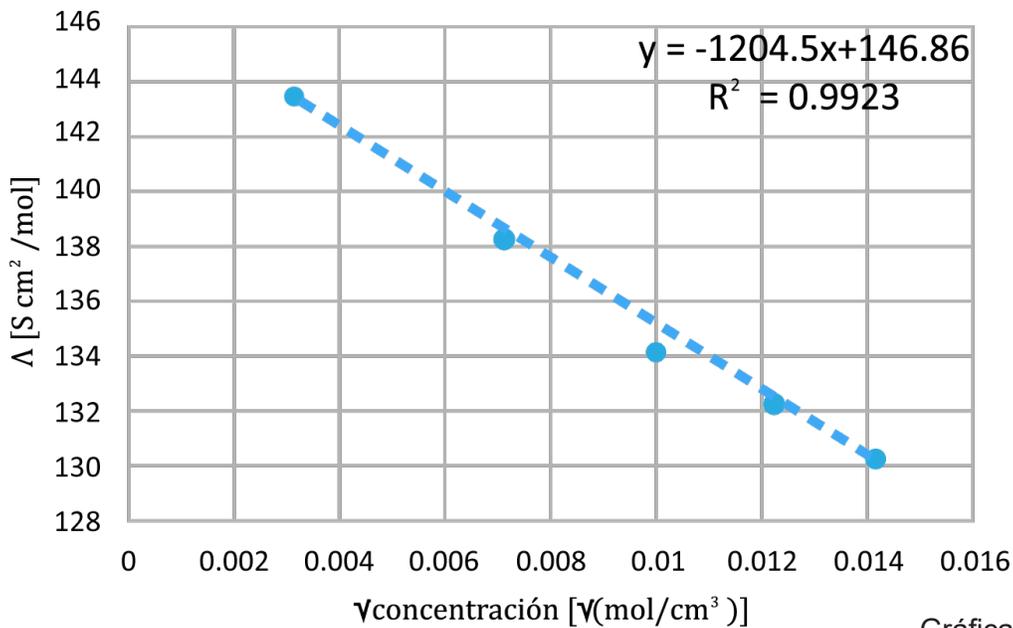
CLORURO DE POTASIO

La tabla 4.1.2 se presenta los datos experimentales de conductividad específica para KCl.

Tabla 4.1.2 Datos experimentales de concentración y conductividad específica (KCl)	
CONC	CONDUCTIVIDAD
(M)	$\kappa (mS\ cm^{-1})$
0.20	26.050
0.15	19.830
0.10	13.410
0.05	6.910
0.01	1.434

La estimación de la conductividad molar se realiza con la ecuación $\Lambda = 1000\kappa/C$ (Tabla 4.1.3)

Tabla 4.1.3 Conductividad molar en función de la concentración para KCl					
Dato	Conc	Conductividad		$\sqrt{\text{Concentración}}$	Conductividad Molar
	$[M]$	$c / \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$	$\kappa / \left[\frac{S}{cm} \right]$	\sqrt{M}	$\Lambda \left[\frac{S\ cm^2}{mol} \right]$
1	0.20	0.00020	0.026050	0.014142136	130.25
2	0.15	0.00015	0.019830	0.012247449	132.20
3	0.10	0.00010	0.013410	0.010000000	134.10
4	0.05	0.00005	0.006910	0.007071068	138.20
5	0.01	0.00001	0.001434	0.003162278	143.40



Gráfica 4.1.2 Conductividad molar en función de la raíz de la concentración para el KCl

Estimación de la conductividad molar límite del KCl:

Dado que es un electrolito fuerte, se emplea la ecuación de Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - k\sqrt{c}$$

$$y = b + m x$$

$$y = 146.86 - 1204.5x$$

$$\Lambda^\circ = b$$

$$\Lambda = 146.86 \frac{S \text{ cm}^2}{\text{mol}}$$

Tabla 4.1.4 Estimación de la conductividad molar límite para el KCl	
Ecuación	Conductividad molar límite
	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol} \right)$
$y = -1204.5x + 146.86$	$\Lambda_0 = 146.86$

ÁCIDO ACÉTICO

Datos experimentales para el ácido acético

Tabla 4.1.5. Datos de conductividad específica en función de la concentración para CH ₃ COOH	
Concentración	Conductividad
[M]	$\kappa (\mu\ S\ cm^{-1})$
0.0500	326.00
0.0100	148.70
0.0050	98.07
0.0010	43.97
0.0005	29.24
0.0001	11.43

La estimación de la conductividad molar se realiza con la ecuación $\Lambda = 1000\kappa/C$ (Tabla 4.1.6)

Tabla 4.1.6 Datos de conductividad molar en función de la concentración para el CH ₃ COOH					
Concentración		Conductividad	Conductividad molar		
[M]	$\frac{C}{\frac{mol}{cm^3}}$	$\frac{\kappa}{\frac{S}{cm}}$	$\Lambda / \left[\frac{S \cdot cm^2}{mol} \right]$	Y	X
0.050	0.000050	0.0003260	6.520	0.1533742	0.0003260
0.010	0.000010	0.0001487	14.870	0.0672495	0.0001487
0.005	0.000005	0.0000981	19.614	0.050984	0.0000981
0.001	0.000001	0.0000440	43.970	0.0227428	0.0000440
0.001	0.000001	0.0000292	58.480	0.0170999	0.0000292
0.000	0.000000	0.0000114	114.300	0.0087489	0.0000114

Estimación de la conductividad molar límite del CH₃COOH:

Dado que se trata de un electrolito débil, se parte de la siguiente ecuación:

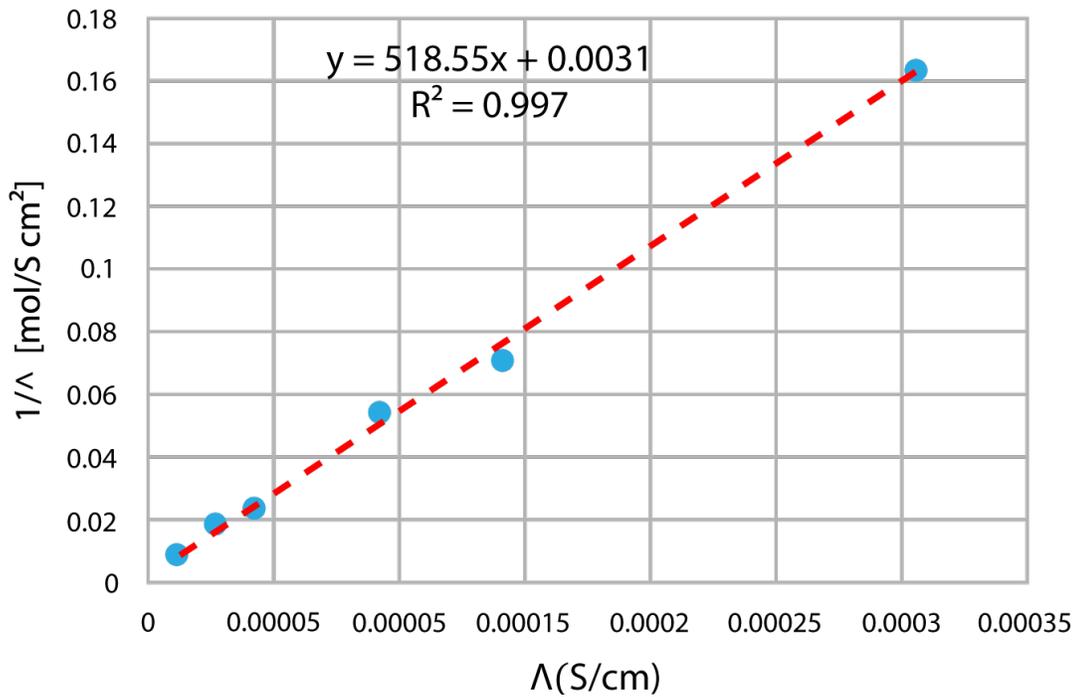
$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda * c}{K * \Lambda^0^2}$$

Reestructurándola de la siguiente forma

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{1}{K * \Lambda^0^2} * \Lambda c$$

$$y = b + m x$$

Se obtiene la ecuación de una recta, donde el parámetro “y” es el inverso de la conductividad molar y la ordenada al origen el inverso de la conductividad molar límite, por esta analogía se debe graficar $1/\Lambda$ vs ΛC (Gráfica 4.1.2).



Gráfica 4.1.3 Inverso de la conductividad molar en función de la conductividad molar por la concentración

Estimación de la conductividad molar límite para el CH₃COOH

Con base en la ecuación del gráfico:

$$y = 518.55x + 0.0031$$

$$\frac{1}{\Lambda^0} = 0.0031$$

$$\Lambda^0 = 322.58 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

Tabla 4.1.9. Conductividad molar límite (CH₃COOH)

Ecuación	Conductividad Molar Límite
	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol}\right)$
y = 518.55x + 0.0031	$\Lambda_0 = 322.58$

Tabla 4.1.8. Datos comparativos de conductividad molar límite experimental contra datos reportados para KCl y CH₃COOH

Electrolito	Conductividad Molar Límite Teórica	Conductividad Molar Límite Experimental Promedio	% Error
	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol}\right)$	$\left(\frac{S\ cm^2}{mol}\right)$	
KCl	$\Lambda_0 = 149.82$	$\Lambda_0 = 145.984$	2.56
CH₃COOH	$\Lambda_0 = 390.71$	$\Lambda_0 = 373.600$	4.38

Análisis y Discusión

Para determinar experimentalmente la conductividad molar límite se parte de un cuerpo de conocimientos específico que integra conceptos y ecuaciones empíricas para explicar el fenómeno.

Para este estudio se requiere la preparación de disoluciones con precisión. Algunas disoluciones se preparan tomando en cuenta sus propiedades físico-químicas (ensayo y/o densidad); las de menor concentración, a partir de

las de mayor concentración por el método de dilución con el propósito de evitar errores en la medición de masa y/o volumen de los reactivos analíticos.

Las disoluciones se preparan con agua desionizada para minimizar la influencia de la conductividad que aportan los electrolitos presentes en el agua destilada.

Se evita a agitación de las disoluciones durante la medición de la conductividad para evitar el aumento del movimiento de iones y la migración para evitar la perturbación de esta propiedad.

La tendencia del comportamiento de la conductividad de los electrolitos se considera adecuada (Graficas 4.1.2, 4.1.3). En ambos casos disminuye en función de la concentración.

Con el cloruro de potasio, se observan datos experimentales de conductividad molar límite cercanos al valor teórico. Esto indica que el método de trabajo es reproducible (R), además de presentar un error 2.56 %, que se considera adecuado comparado con el valor teórico reportado.

En el ácido acético la variación de los resultados experimentales indican buena reproducibilidad experimental (R) y un error del 4.38 %, con respecto al valor teórico reportado. Aunque el porcentaje de error para el ácido acético numéricamente es mayor que en el cloruro de potasio, se considera adecuado.

Las variaciones pueden deberse al preparar soluciones muy diluidas, pues unos ensayos dieron una conductividad molar límite muy cercana a la teórica ($390.71 \text{ (S cm}^2\text{mol}^{-1})$), por lo que se recomienda tener cuidado en la preparación de las disoluciones.

Conclusiones

La preparación de las disoluciones es importante en el proceso de medición de conductividad.

Los resultados indican que el método de trabajo es reproducible y adecuado para la determinación de la conductividad molar límite. La ecuación de Kohlrausch se reproduce adecuadamente para electrolitos fuertes (KCl), y también la ecuación de electrolitos débiles (CH_3COOH).

Se cumplió el objetivo de la determinación de la conductividad molar límite y se recomienda como actividad experimental didáctica para promover las potencialidades de razonamiento e integración de conocimientos para un área específica como la conductimetría.

Referencias bibliográficas

1. Crow, D.R. (1988) **Principles and Applications of Electrochemistry**. 3a Ed. Chapman & Hall. Great Britain.
2. Martínez C., Cabrera, H.j. y colaboradores. (2018). **Manual de Actividades Experimentales de Electroquímica y Corrosión**.
3. Laboratorio de Química Física. **Conductividad en disoluciones electrolíticas**. [En línea]. (2017).
4. https://www.uv.es/qflab/2017_18/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Conductividad-F.pdf. [21 de mayo, 2018].

4.2 Valoración ácido base por conductimetría

Objetivo

Determinar experimentalmente la concentración de una disolución problema de ácido clorhídrico (ácido fuerte) con una disolución reactivo titulante de hidróxido de sodio (base fuerte) por medio de una valoración (ácido base), conductimétricamente.

Introducción

La valoración conductimétrica fue desarrollada por Küsser y Grüter con propósitos analíticos. El principio básico es registrar el seguimiento de valores de conductividad de los iones presentes en una reacción con base en su movilidad electroquímica y la estequiometría de la reacción. Este método es adecuado en valoraciones ácido base de electrolitos fuertes, como el ejercicio desarrollado en este experimento (Ec. 4.1.1). El método también permite la cuantificación de concentraciones de ácidos o bases débiles con buena precisión.



Entre otras aplicaciones de estas técnicas están las reacciones de precipitación, donde se sugiere mucho cuidado en el manejo de los electrodos debido a la posible contaminación de éstos por los precipitados que se producen en el curso de la reacción.

Cuando se realiza la valoración se establece una mezcla de reacción en donde cada una de las especies electroquímicas contribuye a la conductividad. Siguiendo el principio de equivalencia, una cantidad equivalente de hidróxido de sodio (reactivo valorante) neutraliza una cantidad equivalente de

ácido clorhídrico (analito). Inicialmente el ion predominante es el hidronio, el cual contribuye con una conductividad mayor debido a su movilidad y tamaño relativo. En el curso de la valoración el ion hidronio va disminuyendo en cantidad y se va incrementando la cantidad de iones sodio, de mayor tamaño y menor movilidad. Esto ocurre hasta que se llega al punto de equivalencia, en donde se observarán valores mínimos de conductividad. Posteriormente, con la adición de un exceso de reactivo valorante comienza el predominio del ion hidróxido. La conductividad volverá a incrementarse debido a la presencia de los iones hidróxido

Las valoraciones de neutralización se adaptan particularmente bien al punto final conductimétrico, debido a la conductividad alta de los iones hidronio e hidróxido comparada con la conductividad de los productos de reacción (Fig. 4.2.1).

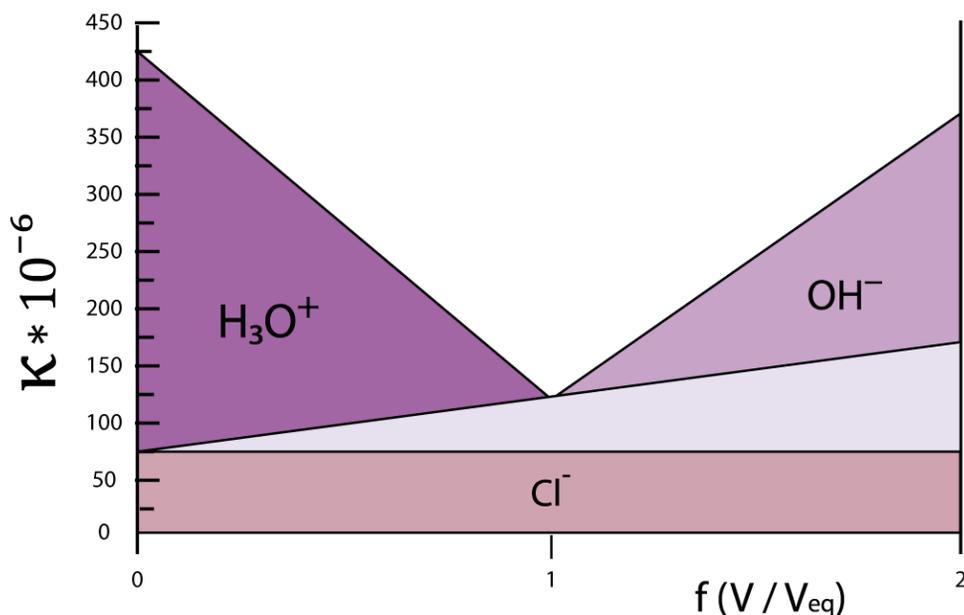


Figura 4.2.1. Diagrama del comportamiento conductimétrico de las especies que participan en la reacción (Brunati-DeNapoli)

Materiales	Reactivos
1 Matraz volumétrico de 100 mL 1 matraz volumétrico de 250 mL 1 matraz volumétrico de 10.0 mL 4 Vasos de precipitados de 50 mL 2 Pipetas volumétricas de 20 mL 2 Propipetas. 1 Micro espátula 1 Parrilla de agitación 1 Barra magnética 1 Piseta con agua desionizada 1 Bureta 25 mL	<ul style="list-style-type: none"> • Hidróxido de sodio NaOH (RA): E= 98% m/m • Ácido clorhídrico HCl (RA): E=36.45% m/m; D= 1.118 g/mL • Disolución de fenolftaleína • Agua desionizada

Equipo
<ul style="list-style-type: none"> • Conductímetro Oakton Eutech Instruments Bench 2700 Series. • Balanza analítica (± 0.0001 g)

Preparación de disoluciones

- a) Disolución valorante de hidróxido de sodio
 - 100 mL de NaOH 0.2012 M
- b) Disolución problema de ácido clorhídrico
 - Medir 1.0 mL de ácido clorhídrico RA y llevarlo a 250 mL en un matraz volumétrico con agua destilada (ca 0.05 M)
- c) Fenolftaleína
 - Preparar 10 mL de disolución de fenolftaleína (indicador) al 1.0 % m/v en etanol (Index Merck)

Desarrollo experimental

1. Colocar 40 mL de HCl (disolución problema), en un vaso de precipitados de 100 mL. Introducir la barra magnética. Agregar 2 gotas fenolftaleína.
2. Montar el conductímetro, soporte universal, bureta, parrilla de agitación, y el vaso de precipitados en la placa de la parrilla y mantener la agitación durante el proceso de valoración (Fig. 4.2.1).
3. Adicionar 2.0 mL de disolución valorante de NaOH. Permitir que se homogenice la mezcla y se establezca la pantalla del registro de conductividad. Registrar los datos de volumen de disolución valorante y conductividad.
4. Realizar adiciones sucesivas de NaOH de 2.0 mL para seguir el curso de la valoración. A medida que progresa la valoración, los valores de conductividad disminuyen.
5. Cuando los valores de conductividad tiendan a ser constantes, realizar adiciones del reactivo valorante en fracciones de 0.5 mL.
6. Seguir adicionando fracciones de 0.5 mL de NaOH hasta que los valores de conductividad comiencen a aumentar.
7. Después de dos o tres fracciones de reactivo valorante se pueden realizar adiciones de 2.0 mL. Los valores de conductividad seguirán aumentando.

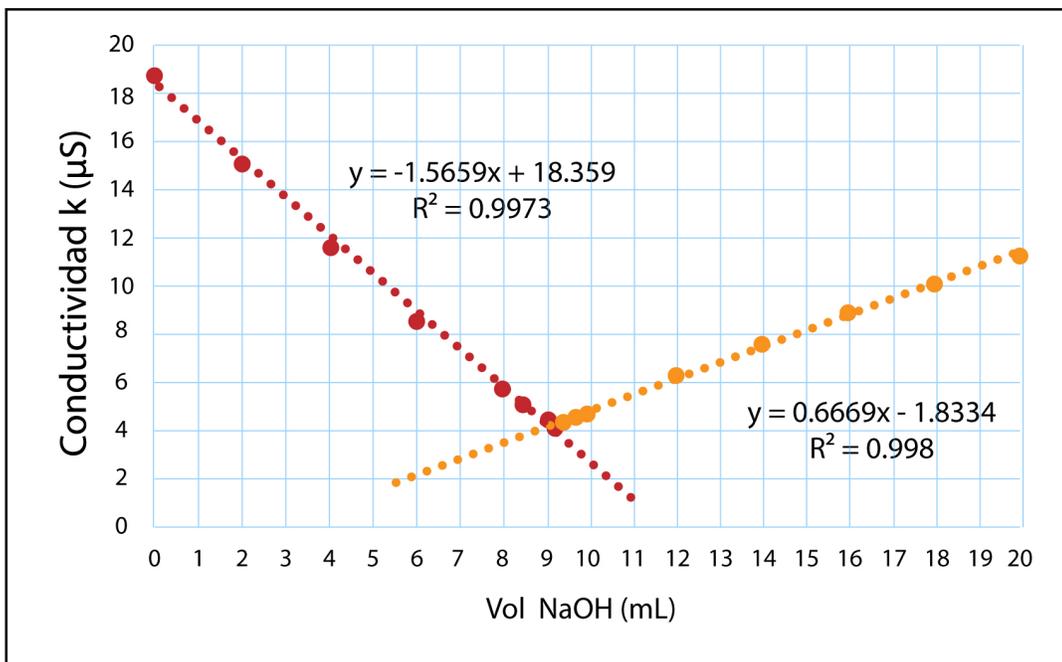


Figura 4.2.2. Montaje experimental para realizar la valoración conductimétrica

A continuación se observa el video del desarrollo experimental
https://youtu.be/PrtSO_fLTwM

Resultados

Tabla 4.2.1 Datos experimentales de volumen de reactivo valorante y conductividad		
DATO	Vol NaOH	Conductividad
	V (mL)	K ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
1	0.0	18.780
2	2.0	15.130
3	4.0	11.690
4	6.0	8.615
5	8.0	5.807
6	8.5	5.122
7	9.0	4.409
8	7.2	4.192
9	9.5	4.456
10	9.7	4.585
11	10.0	4.690
12	12.0	6.314
13	14.0	7.649
14	16.0	8.943
15	18.0	10.170
16	20.0	11.350



Gráfica 4.2.1. Datos de conductividad contra volumen de titulante en el curso de la valoración conductimétrica

Volumen al Punto de Equivalencia (VPE)
9,0551
9,1

Concentración del Analito [HCl]
0.04554 M

Operaciones

Aplicando la siguiente igualdad:

$$CV=C_1 V_1$$

Donde:

C=concentración de ácido clorhídrico (Molaridad;M).

V=volumen de alicuota de ácido clorhídrico (40 mL).

C₁=concentración de hidróxido de sodio (Molaridad;0.2012 M).

V₁=volumen de punto de equivalencia (9.05514 mL).

Despejando la concentración del ácido clorhídrico (C) tenemos:

$$C = \frac{C_1 V_1}{V} = \frac{(0.2012 M) * (9.05514 mL)}{40 mL} = 0.0455 M \text{ de ácido clorhídrico.}$$

Se realiza lo mismo para cada una de las valoraciones y se obtiene que la concentración del ácido clorhídrico para la primera serie de valoraciones realizadas es de 0.04658 M y en la segunda serie es de 0.04889 M, ambas muy cercanas pero si existe diferencia entre ellas debido a que se realizaron con soluciones preparadas en dos momentos distintos.

Cada una de las líneas de tendencia en cada valoración tuvo un coeficiente de correlación alto (cercano a 1), por lo que los datos muestran una buena linealidad.

Análisis y Discusión

Se realizó el montaje experimental para desarrollar una valoración conductimétrica de un ácido fuerte (HCl) de concentración desconocida con una disolución estandarizada de NaOH, conductimétricamente.

Durante el curso de valoración se debe mantener la agitación constante con el propósito de homogenizar la mezcla de reacción.

En la Gráfica 4.2.1., se observan tres momentos característicos de este tipo de valoraciones. El primero que corresponde al curso de la valoración donde predomina el analito y la especie que aporta la conductividad es el ion hidronio, el cual por efecto de reacción va disminuyendo en cantidad. Los valores de conductividad disminuyen generando un gráfico de pendiente negativa. En el segundo momento se observa el punto de equivalencia (fin de la valoración), cuando reaccionan cantidades equivalentes de analito y reactivo valorante (Tabla 4.2.1 datos experimentales 8 y 9). En la gráfica se observa un punto de inflexión (cambio de pendiente) en los cambios de datos de conductividad. A partir de aquí se identifica el tercer momento (después del punto de equivalencia) donde la especie que predomina es el ion hidróxido, responsable principal de la conductividad.

La magnitud de las pendientes es diferente debido a que el ion hidronio tiene mayor movilidad que el ion hidróxido, principalmente por tamaño.

La intersección entre ambas ecuaciones permite obtener gráficamente el volumen de reactivo valorante al punto de equivalencia para evaluar la concentración del analito.

La adición de fenolftaleína sirve de indicador del punto final de valoración (criterio empleado en volumetría) y es un referente experimental en la observación de los cambios de conductividad al punto de equivalencia en el método instrumental conductimétrico.

Tratamiento de residuos

Se neutralizan los residuos generados y se desechan.

Conclusiones

Las técnicas conductimétricas y el montaje experimental requieren de un cuerpo de conocimientos específico para establecer las condiciones de trabajo.

Las valoraciones conductimétricas pueden reproducirse con un buen nivel de precisión para el análisis cuantitativo de especies en cantidades y concentraciones menores en comparación con las técnicas volumétricas.

Didácticamente es un método adecuado que integra conocimientos de electroquímica y estequiometría, además de establecer diferencias de métodos entre el instrumental y volumétrico.

Referencias bibliográficas

1. Atkins, R.W. (1991) **Físico Química**, 3^a. Ed, Addison Wesley, E.U.A.
2. Brunatti, Carlos Y Hernán De Napoli. Titulaciones Conductimétricas en: materias.fi.uba.ar/6305/download/Titulaciones%20Conductimetricas, recuperado el 20 de abril de 2018.
3. Castellan, G.W. (1987) **Físicoquímica**. 2a Ed. Addison Wesley, México
4. Martínez O.G., Cabrera H.J. y colaboradores. (2018). **Manual de Actividades Experimentales de Electroquímica y Corrosión**. FES-Cuautitlán. UNAM.
5. Szabadváry, F, Chalmers, R. (1983). **On Invention of conductimetric titration**. Talanta, Vol. 30, No 12, pp 997-999.

4.3 Determinación de solubilidad y del producto de solubilidad de sulfato de bario y cloruro de plata

Objetivo

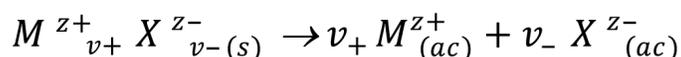
Determinar la solubilidad y la constante del producto de solubilidad (Kps) de dos electrolitos poco solubles: AgCl y BaSO₄, conductimétricamente

Introducción

Las propiedades fisicoquímicas, generalmente se estiman indirectamente a partir de parámetros relacionales, modelos matemáticos empíricos y el fenómeno en particular.

En esta experiencia de aprendizaje se trabaja con electrolitos poco solubles, y se determina la conductividad iónica de sus disoluciones saturadas para posteriormente relacionarlas con sus propiedades de solubilidad y producto de solubilidad, con base en el desarrollo teórico fenomenológico que se esboza brevemente. Debe tenerse en cuenta que la solubilidad de una sustancia se establece como la masa máxima de una sustancia que se disuelve en una cantidad total de disolvente (masa o volumen de disolvente), también puede expresarse en unidades de molaridad, atendiendo al criterio de la constante de equilibrio.

Un electrolito poco soluble puede expresarse con la fórmula general $M^{z_+}_{v_+} X^{z_-}_{v_-}$ (M es el catión, X el anión; z_+ , z_- sus respectivas cargas, v_+ y v_- el número de iones en la molécula). Los electrolitos poco solubles se disuelven parcialmente en agua según el siguiente equilibrio, desplazado hacia la izquierda:



El producto de solubilidad (K_{ps}) de un compuesto iónico, se establece como el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico de acuerdo a la ecuación química del equilibrio de disociación (Garritz) y se representa por medio de la siguiente expresión:

$$K_{ps} = (C_{M^{z+}})^{\nu^+} (C_{X^{z-}})^{\nu^-} \quad (4.3.1)$$

Con base en esta ecuación, para estimar el valor del K_{ps} se requiere conocer la concentración del electrolito poco soluble (c_s), en una disolución saturada de la misma, la cual se puede determinar a partir de medición de la conductividad específica de la disolución (Ec 4.3.2).

$$\kappa = \tilde{c}_{M^{z+}} \lambda_{M^{z+}} + \tilde{c}_{M^{z-}} \lambda_{M^{z-}} + \tilde{c}_{H^+} \lambda_{H^+} + \tilde{c}_{OH^-} \lambda_{OH^-} \quad (4.3.2)$$

Dado que el electrolito es poco soluble, la ionización del agua no se afecta sensiblemente por la presencia de éste. En la ecuación (4.3.2) los dos últimos términos corresponden a la conductividad específica del agua cuyo valor no contribuye significativamente en la conductividad. Esta consideración permite expresar la conductividad específica del electrolito de la siguiente forma:

$$\kappa - \kappa_w = \tilde{c}_{M^{z+}} \lambda_{M^{z+}} + \tilde{c}_{M^{z-}} \lambda_{M^{z-}} \quad (4.3.3)$$

Si se establece que \tilde{s} es la solubilidad, en moles por metro cúbico, entonces la solubilidad corresponde a la concentración de las formas iónicas del electrolito ($\tilde{s} = \tilde{c}_{M^{z+}} = \tilde{c}_{M^{z-}}$). Considerando que la concentración es muy baja, la ecuación (4.3.3) puede expresarse en términos de la conductividad molar a dilución infinita, lo que permite llegar a la expresión (4.3.4):

$$\kappa - \kappa_w = \tilde{s} (\lambda_{M^{z+}}^0 + \lambda_{X^{z-}}^0) \quad (4.3.4)$$

Al despejar \tilde{s} se obtiene la expresión de la solubilidad molar en función de la conductividad

$$\tilde{s} = \frac{\kappa - \kappa_w}{(\lambda_{M^{z+}} + \lambda_{M^{z-}})} = \frac{\kappa - \kappa_w}{\Lambda^0} \quad (4.3.5)$$

Donde Λ^0 es la conductividad molar límite del electrolito, y se calcula mediante la ecuación de Kohlrausch:

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (4.3.6)$$

La solubilidad en mol/L

$$S = \frac{\kappa - \kappa_w}{1000\Lambda^0} \quad (4.3.7)$$

Dependiendo de la estequiometría en el equilibrio de solubilidad de la sal, se relaciona la solubilidad (Ec 4.3.1) con el producto de solubilidad (Castellan, 1987). Para electrolitos 1:1, la relación es

$$K_{ps} = S^2 \quad (4.3.8)$$

Sustituyendo (4.3.5) en (4.3.7), se deriva la ecuación del K_{ps} en función de la conductividad molar límite

$$K_{ps} = \left[\frac{\kappa - \kappa_w}{1000\Lambda^0} \right]^2 \quad (4.3.9)$$

Este desarrollo matemático permite deducir las propiedades que se desean determinar en función de la conductividad.

Método

Materiales	Equipo
2 Matraces volumétricos de 100 mL 2 vasos de precipitados de 30 mL 10 Vasos de precipitado de 100 mL 1 Micro espátula 1 Parrilla de agitación 1 Barra magnética 1 Piseta	<ul style="list-style-type: none">• Conductímetro Oakton Eutech Instruments Bench 2700 Series• Balanza analítica (± 0.0001 g)

Reactivos
<ul style="list-style-type: none">• Sulfato de bario BaSO_4 (RA): E=99.8% (m/v)• Cloruro de plata AgCl (RA): E =99.3 % (m/v)• Agua desionizada

Procedimiento

Pesar en dos vasos de precipitados de 30 mL 0.0050 g de AgCl y 0.0500 g. BaSO_4 (etiquetar)

Colocar los electrolitos pesados, por separado, en vasos de precipitados de 100 mL (etiquetar)

Medir 100 mL de agua desionizada en los matraces volumétricos y adicionarlos en cada uno de los vasos de precipitados que contienen los electrolitos

Agitar la mezcla durante 5 minutos en la parrilla de agitación usando barra magnética

Suspender la agitación y dejar que las mezclas decanten por un tiempo razonable (15 minutos para AgCl y 3 horas para el BaSO_4)

Medir la conductividad eléctrica del agua desionizada y la temperatura de trabajo

Medir la conductividad de las muestras (no agitar las disoluciones)

Medir la conductividad eléctrica de las disoluciones

Realizar la medición de la conductividad de cada una de las disoluciones cinco veces

NOTA: Enjuagar el electrodo con agua desionizada en cada cambio de disolución.

Resultados

Cloruro de plata (AgCl)

Conductividad del agua: $1.289 \cdot 10^{-4}$ S/m

Temperatura de trabajo: 20° C

Tabla 4.3.1. Datos de conductividad de las disoluciones saturadas de AgCl, solubilidad y producto de solubilidad

Disolución	Conductividad específica	Conductividad específica	Solubilidad	Producto de Solubilidad
AgCl	(κ)	(κ): ($\kappa_{AgCl} - \kappa_{H_2O}$)	S	Kps
	10^{-4} (S/m)	10^{-4} (S/m)	10^{-5} (mol/L)	10^{-10} (mol/L)
1	2.8880	1.5990	1.1566	1.3377
2	3.0700	1.7810	1.2882	1.6596
3	3.0660	1.7770	1.2854	1.6521
4	3.0730	1.7840	1.2904	1.6652
5	3.0800	1.7910	1.2955	1.6783
PROMEDIO	3.0354	1.7664	1.2632	1.5985
DesvEst	0.0748	0.0738	0.0534	0.1307

La ecuación de Kohlrausch (4.3.6) permite determinar la conductividad molar límite

$$\Lambda_{AgCl}^0 = 1 * (61.90 * 10^{-4} \frac{Sm^2}{mol}) + 1 * (76.35 * 10^{-4} \frac{Sm^2}{mol})$$

$$\Lambda^0 = 138.25 * 10^{-4} \frac{Sm^2}{mol}$$

La solubilidad del cloruro de plata en función de la conductividad se determina con la ecuación (4.3.5)

$$S = \frac{\kappa - \kappa_w}{1000\Lambda^0}$$

$$S = \frac{1.599 * 10^{-4} \text{ S/m}}{1000 * 138.25 * 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}}$$

$$S = 1.1566 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

El producto de solubilidad (K_{ps}) se obtiene con la ecuación (4.3.7)

$$K_{ps} = S^2$$

$$K_{ps} = (1.1566 * 10^{-5})^2$$

$$K_{ps} = 1.3377 * 10^{-10}$$

Sulfato de bario (BaSO_4)

Conductividad del agua: $1.670 * 10^{-4} \text{ S/m}$

Temperatura de trabajo: $21 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 4.3.2. Datos de conductividad de las disoluciones saturadas para BaSO ₄ , solubilidad y producto de solubilidad				
Disolución	Conductividad	Conductividad	Solubilidad	Producto de Solubilidad
BaSO ₄	(κ)	(κ): (κ _{BaSO₄} - κ _{H₂O})	S	Kps
	10 ⁻⁴ (S/mol)	10 ⁻⁴ (S/mol)	10 ⁻⁵ (mol/L)	10 ⁻¹⁰ (mol/L)
1	7.5730	2.9520	1.0274	1.0555
2	7.6380	2.9840	1.0386	1.0788
3	7.5860	2.9580	1.0296	1.0601
4	7.4950	2.9160	1.0150	1.0301
5	7.6120	2.9710	1.0341	1.0694
Promedio	7.5805	2.9562	1.0289	1.0587
DesvEst	0.0482	0.0229	0.0008	0.0164

La conductividad molar límite del sulfato de bario se estima con la ecuación de Kohlrausch (4.3.6).

$$\Lambda_{\text{BaSO}_4}^0 = 1 * (127.26 * 10^{-4} \frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}) + 1 * (160.04 * 10^{-4} \frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}})$$

$$\Lambda_{\text{BaSO}_4}^0 = 287.3 * 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$$

La solubilidad se determina con la ecuación (4.3.7)

$$S = \frac{5.903 * 10^{-4} \text{ S/m}}{1000 * 287.3 * 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}}$$

$$S = 1.0274 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

El producto de solubilidad se calcula con la ecuación (4.3.8)

$$K_{ps} = (1.0274 * 10^{-5})^2$$

$$K_{ps} = 1.0555 * 10^{-10}$$

Tabla 4.3.3 Datos experimentales, reportados y estimación de error para solubilidad y producto de solubilidad de AgCl y BaSO₄

	S _{exp} a 20 °C	S _{rep} a 25 °C	Error	K _{ps} _{exp} a 20 °C	K _{ps} _{rep} a 25 °C	Error
			%			%
AgCl ^A	1.2632 x 10 ⁻⁵	1.3031 x 10 ⁻⁵	3.06	1.5985 x 10 ⁻¹⁰	1.6980 x 10 ⁻¹⁰	5.86
BaSO ₄ ^B	1.0289 x 10 ⁻⁵	1.0488 x 10 ⁻⁵	1.91	1.0587 x 10 ⁻¹⁰	1.1000 x 10 ⁻¹⁰	3.79

Análisis de Resultados

En esta experiencia se desarrolló una técnica analítica instrumental conductimétrica para determinar la conductividad molar límite, la solubilidad y el K_{ps} de dos electrolitos poco solubles.

El principio fisicoquímico consiste en preparar disoluciones saturadas de los electrolitos, medir sus conductividades respectivas para estimar la concentración y el K_{ps} de los dos electrolitos con base en ciertas consideraciones fenomenológicas y el tratamiento matemático desarrollado.

Se realizaron cinco determinaciones de la conductividad de cada disolución saturada de electrolito, para verificar la reproducibilidad de datos (Tablas 4.3.1, 4.3.2)

Las diferencias entre los valores de solubilidad molar y K_{ps} estimadas y reportadas para ambos electrolitos pueden atribuirse a la diferencia de temperatura entre los parámetros estimados y los de referencia (Tabla 4.3.3).

Conclusiones

Esta experiencia de aprendizaje integra conceptos teórico experimentales para realizar las estimaciones de propiedades no directamente observables a través de tratamientos teórico-matemáticos.

Se cumple el objetivo establecido ya que a partir de mediciones conductimétricas es posible determinar experimentalmente la concentración de disoluciones saturadas, la solubilidad y el producto de solubilidad de electrolitos poco solubles (AgCl y BaSO_4).

Con base en los datos experimentales y estadísticos se considera que el desarrollo de esta técnica analítica conductimétrica es reproducible en laboratorios de docencia y resulta ser una herramienta didáctica adecuada para fortalecer el desarrollo e integración de habilidades cognitivas y motrices que requiere la práctica de laboratorio.

Referencias bibliográficas

1. Castellan, G. W. (1987). **Fisicoquímica**, 2ª Edición, USA, Addison-Wesley Iberoamericana, págs. 820-822. 1987.
2. Dean, John A. (1988). **Manual de Química**. 13 ed, McGraw Hill, México.
3. Garritz. **Equilibrios de solubilidad**. [En línea].
4. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Capitulo17GarritzGasqueMartinez_27371.pdf. (Noviembre 2018).
5. https://alojamientos.uva.es/guia_docente/uploads/2013/472/45942/1/Documento16.pdf
6. <https://previa.uclm.es/profesorado/pablofernandez/QG-06-equilibrio%20de%20precipitacion/equilibrio%20precipitacion.pdf>



Atribución-NoComercial-CompartirIgual
CC BY-NC-SA