



Trabajo práctico N°2

Titulación conductimétrica

Química Analítica Instrumental
Facultad de Ciencias Exactas UNLP

Turno Mañana

Marzo 2021

Bioq. Christian Byrne

JTP



CONDUCCIÓN DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA

CONDUCTORES DE PRIMERA ESPECIE

METALES

Existe movimiento de electrones libres

CONDUCTORES DE SEGUNDA ESPECIE

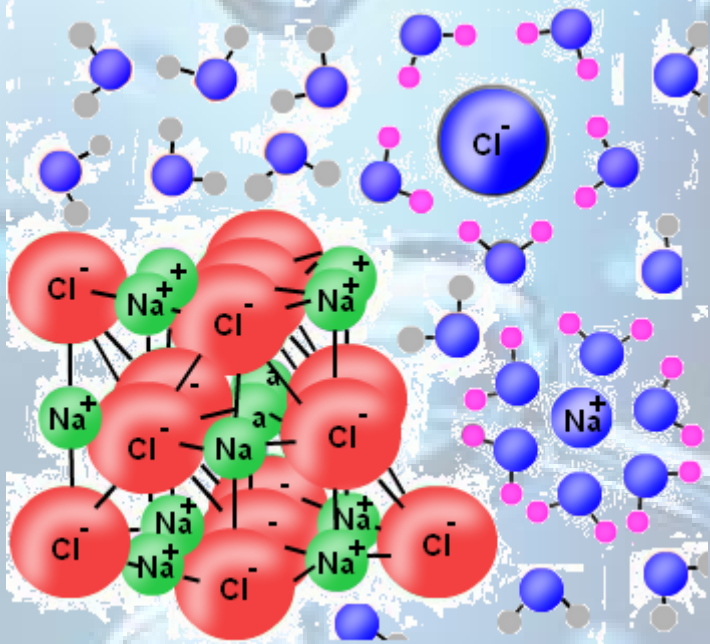
ELECTROLITOS

Existe movimiento de iones

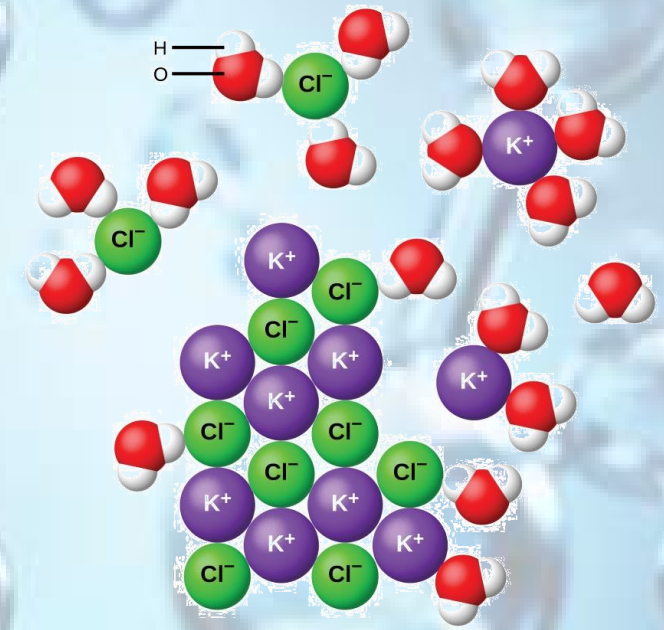
Conducen la corriente fundidos o en solución

ELECTROLITOS

SUSTANCIAS QUE EN SOLUCIÓN ACUOSA SE DISOCIAN EN IONES, LOS CUALES SON RESPONSABLES DE LA CONDUCCIÓN DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA



Clasificación de los electrolitos	
Fuertes	Débiles
Ácidos inorgánicos como HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4^* , HCl , HBr , HI , HClO_3 , HBrO_3	Muchos ácidos inorgánicos como H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_2S , H_2SO_3
Hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos	La mayoría de los ácidos orgánicos
La mayoría de las sales	El amoníaco, NH_3 , y la mayoría de las bases orgánicas
	Haluros, cianuros y tiocianatos de Hg , Zn y Cd





Pure water,
 $\text{H}_2\text{O}(l)$
does not conduct electricity



Sucrose solution,
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(aq)$
Nonelectrolyte
does not conduct electricity



Sodium chloride solution,
 $\text{NaCl}(aq)$
Electrolyte
conducts electricity



Sucrose molecule,
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$



Acetic acid,
 CH_3COOH
Acetate ion,
 CH_3COO^-
Hydronium
ion, H_3O^+



Chloride ion,
 Cl^-
Sodium ion,
 Na^+



Hydronium
ion, H_3O^+
Chloride ion,
 Cl^-

CONDUCTIMETRÍA

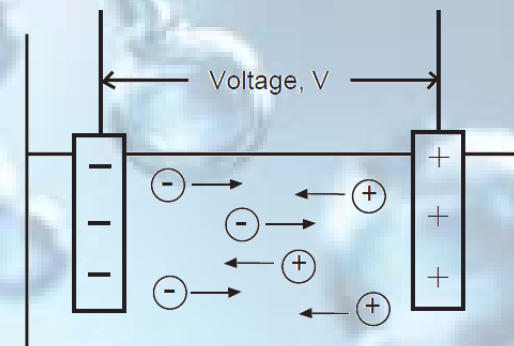
SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS



MIGRACIÓN DE IONES

CONDUCTIVIDAD

Medida de la capacidad de conducir la corriente eléctrica



ANALITO

- TIPO DE ELECTROLITO (FUERTE-DÉBIL)
- IDENTIDAD DEL ION (CARGA/MAZA)
- CONCENTRACIONES IÓNICAS

MEDIO

- TEMPERATURA
- VISCOSIDAD
- CONSTANTE DIELECTRICA

CONDUCTIMETRÍA

SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS



MIGRACIÓN DE IONES

CONDUCTIVIDAD

DETERMINACIÓN
EXPERIMENTAL

CÁLCULO
TEÓRICO

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

CELDA DE CONDUCTIVIDAD



CELDA DE INMERSIÓN



forma de copa

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

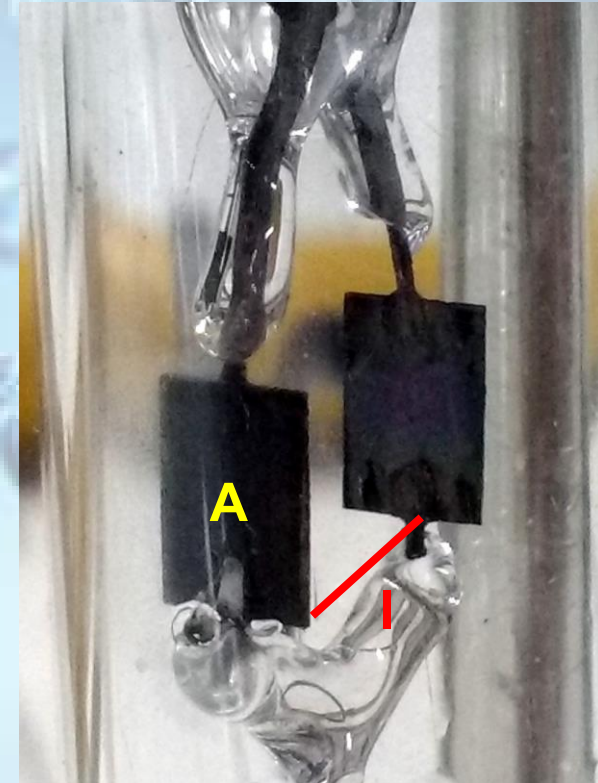
CELDA DE CONDUCTIVIDAD



CELDA DE INMERSIÓN

$$K_{\text{celda}} (\theta) = l/A \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

CONSTANTE DE CELDA



Electrodos de Pt platinizados
(cubiertos con negro de Pt)

↑ área superficial, ↓ densidad de corriente, minimiza
efectos de polarización

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

CELDA DE CONDUCTIVIDAD



CELDA DE INMERSIÓN

Resistencia
 R

Conductancia
 $G = 1/R$



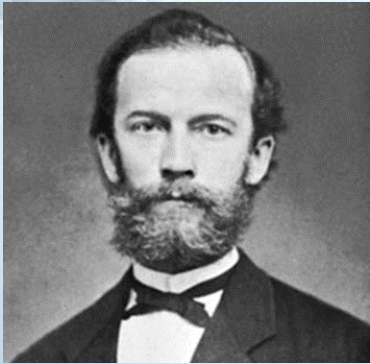
Rama de puente de Wheatstone
(Kohlrausch)

Corriente alterna alta frecuencia

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

Resistencia
R

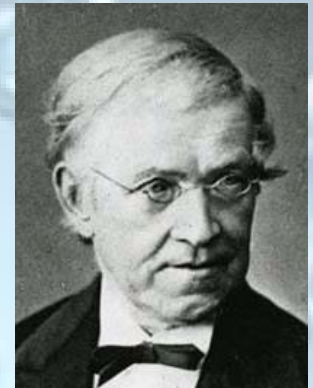
ohm, Ω



Friedrich Kohlrausch
(década 1870)

Corriente continua:
Electrólisis y polarización

Corriente alterna



Puente de Wheatstone

Galvanómetro no mide corriente alterna

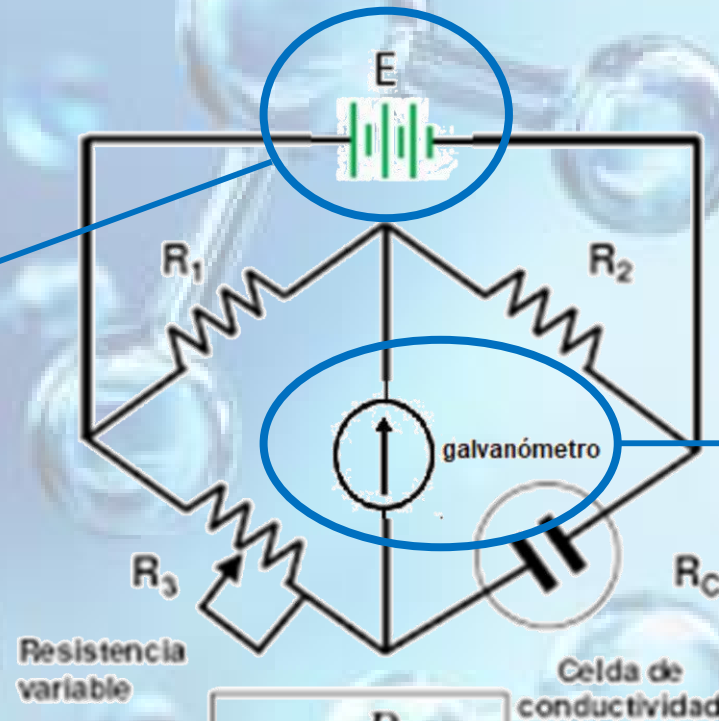
Detector de punto nulo:

Auricular teléfono

Tubo rayos catódicos (ojo mágico)

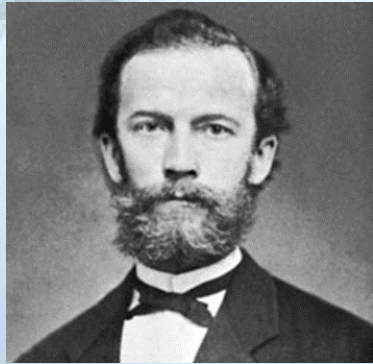
Osciloscopio

Amperímetro

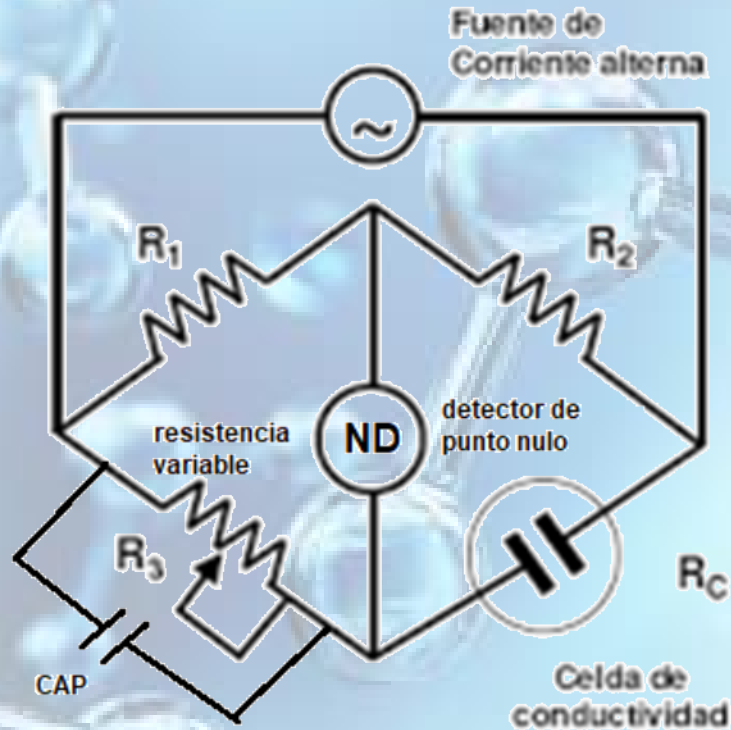


$$R_C = \frac{R_2}{R_1} R_3$$

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL



Friedrich Kohlrausch
(década 1870)



PUENTE DE WHEATSTONE



PUENTE DE KOHLRAUSCH
(SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS)

$$R_C = \frac{R_2}{R_1} R_3$$

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL



Antiguos puentes/conductímetros



DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

Resistencia

R

ohm, Ω



Conductancia

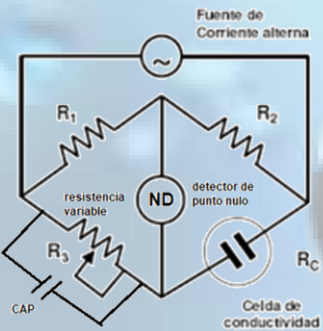
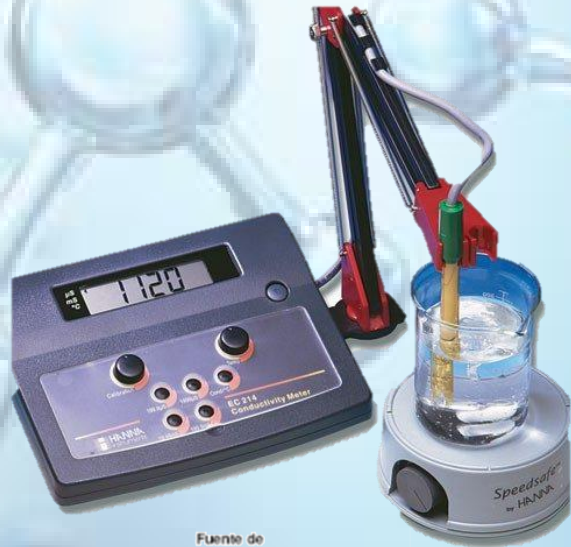
$G=1/R$

ohm⁻¹, Ω^{-1}

mho

Siemens (S)

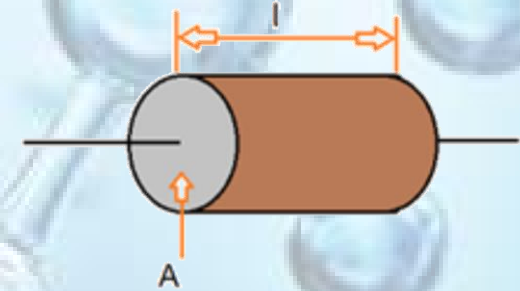
mS, μ S



$$R_C = \frac{R_2 \cdot R_3}{R_1}$$

Los conductímetros modernos regulan automáticamente la resistencia variable R_3 hasta obtener corriente nula y calculan su inversa, indicando directamente la conductancia

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL



Resistencia

$$R = \rho \cdot l/A = \rho \cdot K_{\text{celda}}$$

ρ = resistencia específica o RESISTIVIDAD

Conductancia

$$G = 1/R = (1/\rho) \cdot (1/K_{\text{celda}})$$

k

k = conductancia específica o CONDUCTIVIDAD

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

$$G = 1/R = k \quad (1/K_{\text{celda}})$$

$$k = G \cdot K_{\text{celda}} \quad (\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}) \quad (\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}, \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$$

Medida experimental
con el conductímetro

Dato
(certificada o
calibración)



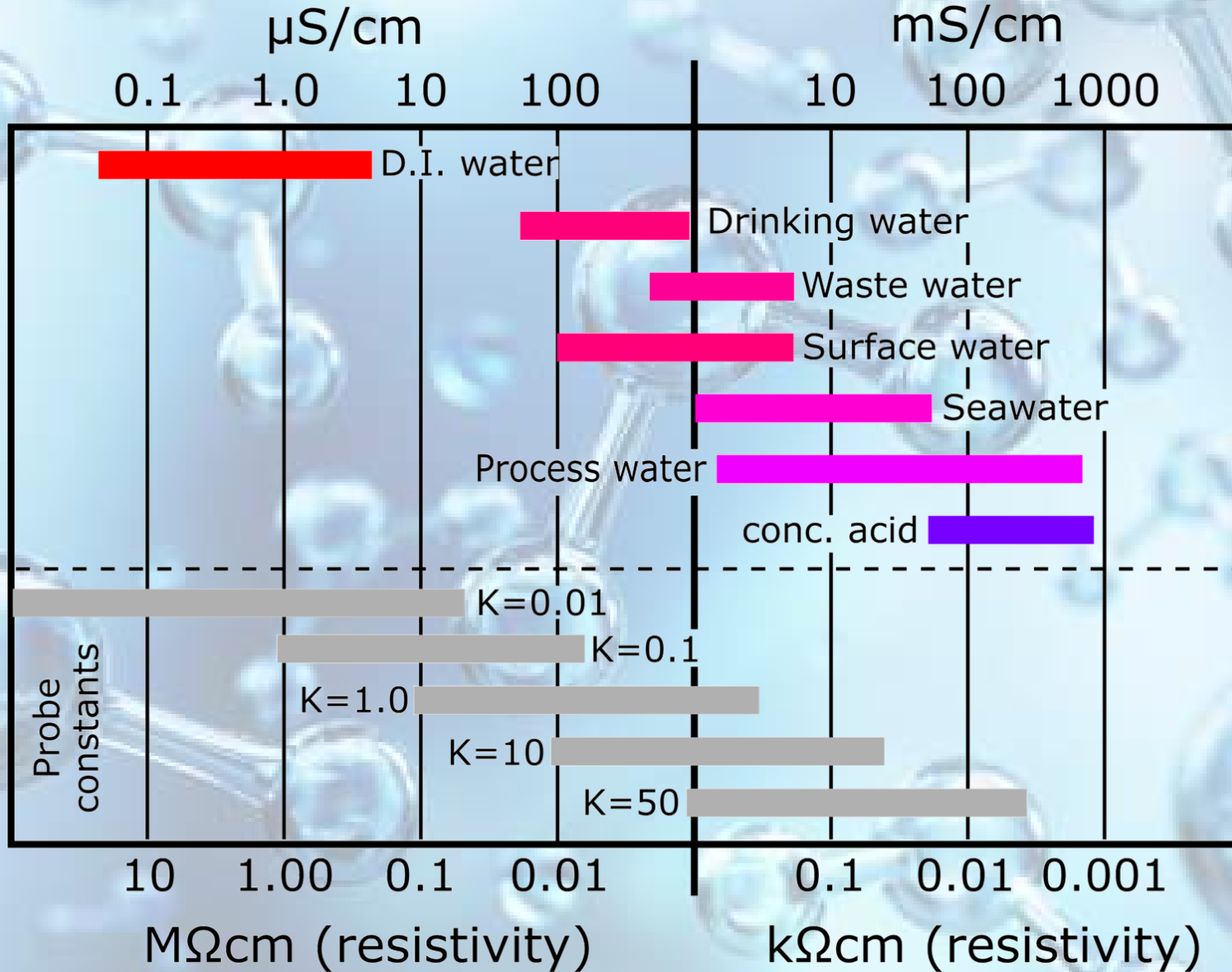
KCl 0,01 M

VALORES DE CONDUCTIVIDAD DE DISTINTAS SOLUCIONES

25°C

<i>Agua ultrapura</i>	<i>0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$</i>
<i>Agua destilada</i>	<i>1 $\mu\text{S}/\text{cm}$</i>
<i>Agua de lluvia</i>	<i>50 $\mu\text{S}/\text{cm}$</i>
<i>Agua de red</i>	<i>500 $\mu\text{S}/\text{cm}$</i>
<i>Agua residual (industria)</i>	<i>5 mS/cm</i>
<i>Agua de mar</i>	<i>50 mS/cm</i>
<i>1 mol/l NaCl</i>	<i>85 mS/cm</i>
<i>1 mol/l HCl</i>	<i>332 mS/cm</i>

VALORES DE CONDUCTIVIDAD DE DISTINTAS SOLUCIONES



$$R = \rho \cdot K_{\text{celda}}$$

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

La conductividad de las soluciones de electrolitos aumenta con la temperatura

1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$
STANDARD
CONDUCTIVITY SOLUTION
M 10031

~ 20 mL @ 25°C/77°F

°C	°F	$\mu\text{S}/\text{cm}$	°C	°F	$\mu\text{S}/\text{cm}$
0	32.0	776	22	71.6	1332
5	41.0	896	23	73.4	1359
10	50.0	1020	24	75.2	1386
15	59.0	1147	25	77.0	1413
16	60.8	1173	26	78.8	1440
17	62.6	1199	27	80.6	1467
18	64.4	1225	28	82.4	1494
19	66.2	1251	29	84.2	1521
20	68.0	1278	30	86.0	1548
21	69.8	1305	31	87.8	1575

20°C 1278 $\mu\text{S}/\text{cm}$
25°C 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$

KCl 0.01 M



COEFICIENTE DE TEMPERATURA

Ácidos: 1.0 - 1.6%/°C
Bases: 1.8 - 2.2%/°C
Sales: 2.2 - 3.0%/°C
Agua de red: 2.0%/°C
Agua ultrapura: 5.2%/°C

Valor medio: alrededor de un 2% por °C

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

TEMPERATURA DE REFERENCIA

Se introduce para comparar medidas de conductividades a diferentes temperaturas. Usualmente es de 20 o 25°C

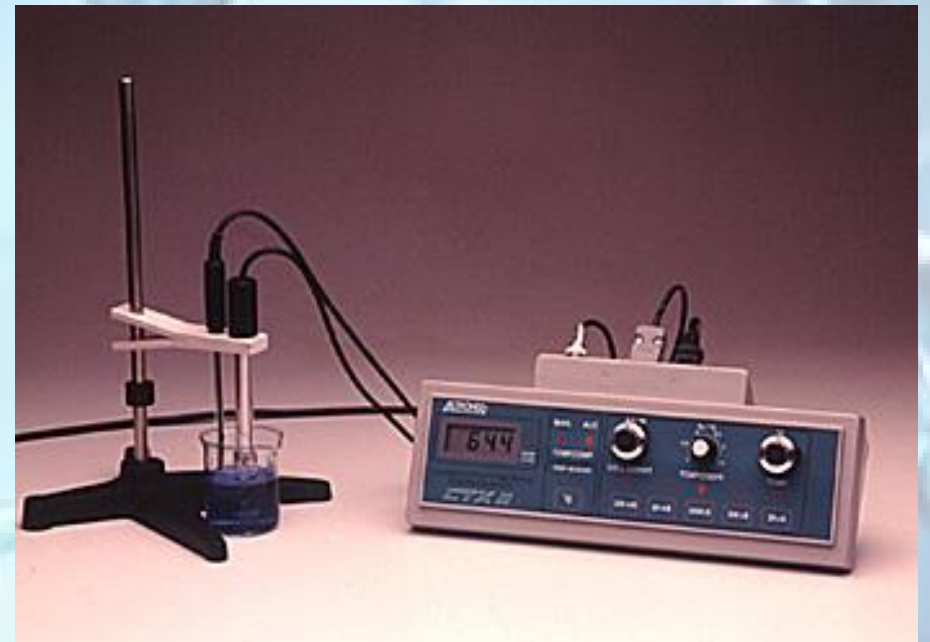
COMPENSACIÓN POR TEMPERATURA

Se refiere al empleo de fórmulas o algoritmos para convertir automáticamente la conductancia o conductividad medida a una determinada T al valor correspondiente a la temperatura de referencia



*Medidas de precisión
Normas*

↓
TERMOSTATIZAR



CÁLCULO TEÓRICO

Conductividad equivalente
(Λ)

$$\Lambda = \frac{k \cdot 1000}{c}$$

cm^3/l

($\text{S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$)

*concentración en equivalentes-
gramo por litro ($N=\text{eq/l}$)*

n° de eq/mol → CARGA del ion



CONCEPTO DE EQUIVALENTE EN CONDUCTIMETRÍA

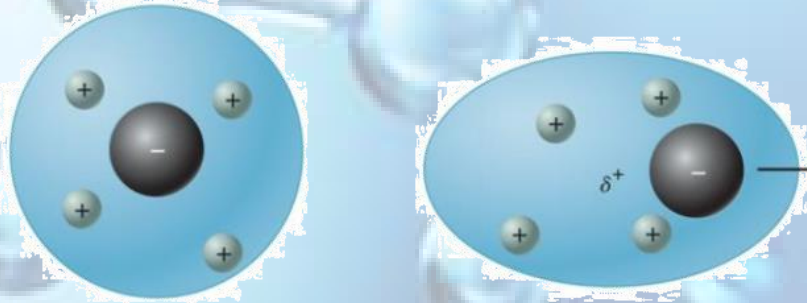
CONCEPTO DE EQUIVALENTE EN CONDUCTIMETRÍA

Debido a que algunos iones poseen carga múltiple, la cantidad de corriente que pueden transportar (para un tamaño iónico dado) es mayor. Por eso se introduce la magnitud conductividad equivalente, que considera a todos los iones como monocargados y permite la comparación de sus valores por unidad de carga o, mejor dicho, por mol de cargas. Aquí el concepto de equivalente se refiere exclusivamente a la carga de la especie considerada, y no toma en cuenta las reacciones químicas o electroquímicas en las que podría tomar parte el ión. Por lo tanto en conductimetría el número de equivalentes por mol para un ión determinado es igual a su carga:



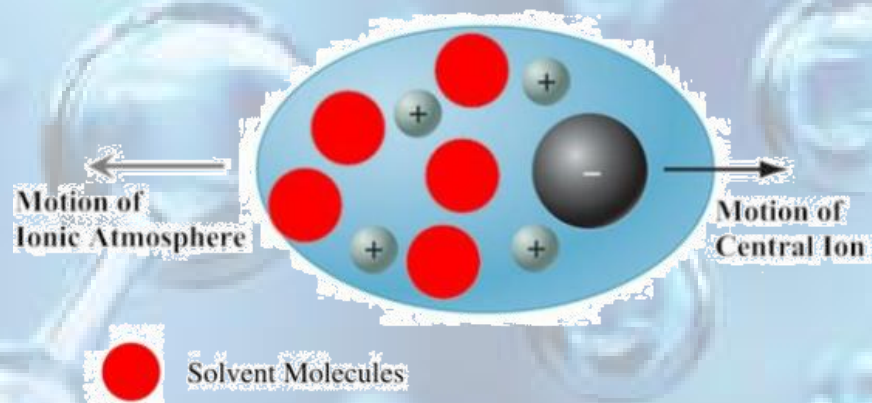
CÁLCULO TEÓRICO

EFEECTO DE RELAJACIÓN ASIMÉTRICA



RETARDO

EFEECTO ELECTROFORÉTICO



CÁLCULO TEÓRICO

ESTADO DE DILUCIÓN INFINITA

NO HAY ATRACCIÓN INTERIÓNICA

EFEECTO DE RELAJACIÓN ASIMÉTRICA
EFEECTO ELECTROFORÉTICO



RETARDO

ELECTROLITOS DÉBILES: DISOCIACIÓN E IONIZACIÓN COMPLETAS

CÁLCULO TEÓRICO

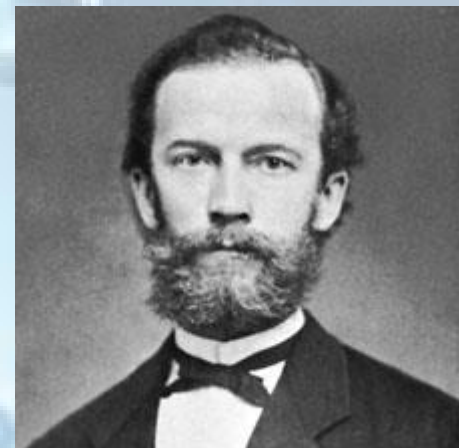
ESTADO DE DILUCIÓN INFINITA

Ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones

$$\Lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$$

conductividad equivalente a dilución infinita

conductividades iónicas equivalentes a dilución infinita



**CONDUCTIVIDADES IÓNICAS
EQUIVALENTES A DILUCIÓN INFINITA
25°C**

Catión	λ_{+}^{∞}	Anión	λ_{-}^{∞}
H ₃ O ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
Li ⁺	38,7	Cl ⁻	76,3
Na ⁺	50,1	Br ⁻	78,2
K ⁺	73,5	I ⁻	76,8
NH ₄ ⁺	73,4	NO ₃ ⁻	71,4
Ag ⁺	61,9	ClO ₄ ⁻	67,4
1/2 Mg ²⁺	53,1	HCO ₃ ⁻	44,5
1/2 Ca ²⁺	59,5	CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2 Ba ²⁺	63,6	HC ₂ O ₄ ⁻	40,2
1/2 Cu ²⁺	53,6	1/2 SO ₄ ²⁻	79,8
1/2 Pb ²⁺	69,5	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3
1/3 Fe ³⁺	68,0	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	74,2
1/3 La ³⁺	69,6	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5

(S cm² eq⁻¹)

Las conductividades iónicas límite son una constante definida para cada ión en un solvente dado, cuyo valor depende solamente de la temperatura

CÁLCULO TEÓRICO

ESTADO DE DILUCIÓN INFINITA

$$k = \frac{\Lambda \cdot c}{1000}$$

$$\Lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}$$

$$k = \frac{1}{1000} \sum_i c_i \lambda_i^{\circ}$$

puede calcularse k en forma teórica conociendo la concentración (normal) de cada especie iónica presente

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

$$k = G \cdot K_{\text{celda}}$$

*EFEECTO DE RELAJACIÓN ASIMÉTRICA
EFEECTO ELECTROFORÉTICO*



RETARDO

los valores experimentales de k (esto es, los valores reales) resultan menores a los valores calculados bajo el supuesto de dilución infinita

CÁLCULO TEÓRICO

$$k = \frac{1}{1000} \sum_i c_i \lambda_i^\circ$$

ESTADO DE DILUCIÓN INFINITA

MEDIDAS CONDUCTIMÉTRICAS

DIRECTAS

➤ Control de
calidad/monitoreo de aguas

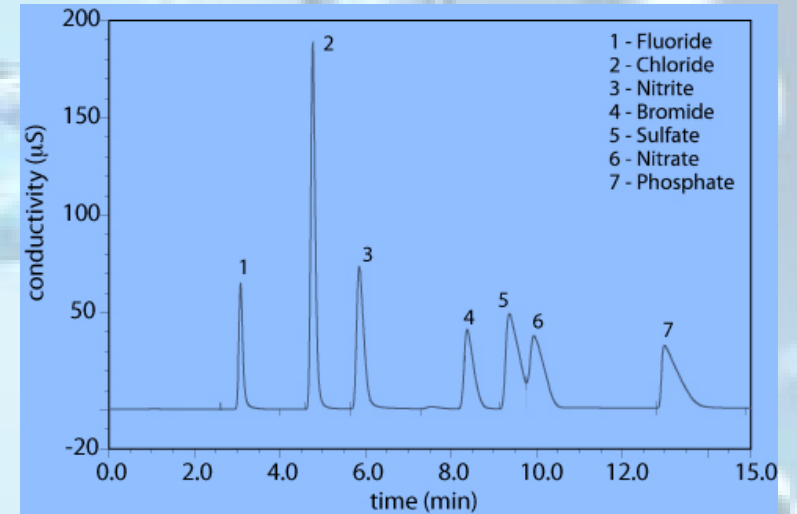
estimación de número total de iones

Tabla de conductividad del Agua	
Agua ultra pura	0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Agua destilada	0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Agua de montaña	1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Agua doméstica	500 a 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Max. Para agua potable	1055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Agua de mar	56 mS/cm
Agua salobre	100 mS/cm

Inespecífica

(incapaz de distinguir entre los distintos iones; se debe a todos los iones presentes)

➤ Detección en CII



INDIRECTAS

Titulaciones conductimétricas

TITULACIONES CONDUCTIMÉTRICAS

$$k^* = k (V_T/V_0)$$

conductividad corregida

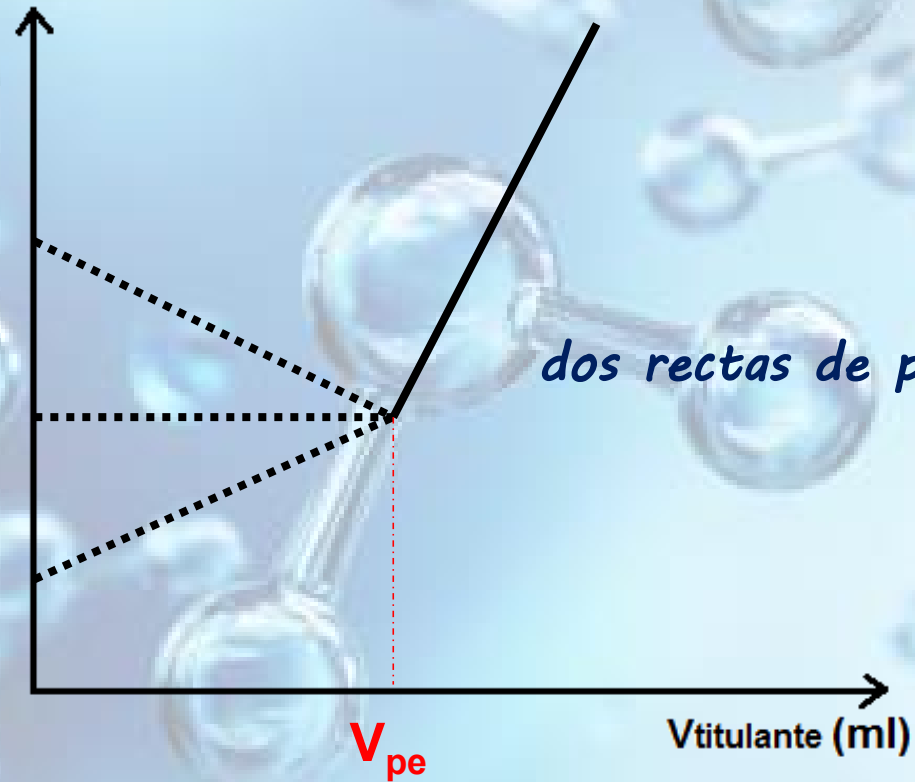
Se suprime el efecto de dilución y todos los valores quedan referidos al mismo volumen inicial V_0

Titulantes al menos 10 veces más concentrados que la solución a valorar

- ✓ los volúmenes agregados son pequeños
- ✓ el factor V_T/V_0 será siempre ligeramente mayor que 1 (o igual a 1, al inicio)
- ✓ los valores corregidos de k siempre resultan ligeramente mayores

Vtitulante (ml)

TITULACIONES CONDUCTIMÉTRICAS



No sería necesario hallar las conductividades reales, para determinar el V_{pe} únicamente se requieren valores relativos

TITULACIONES CONDUCTIMÉTRICAS

ÁCIDO - BASE

DE PRECIPITACIÓN

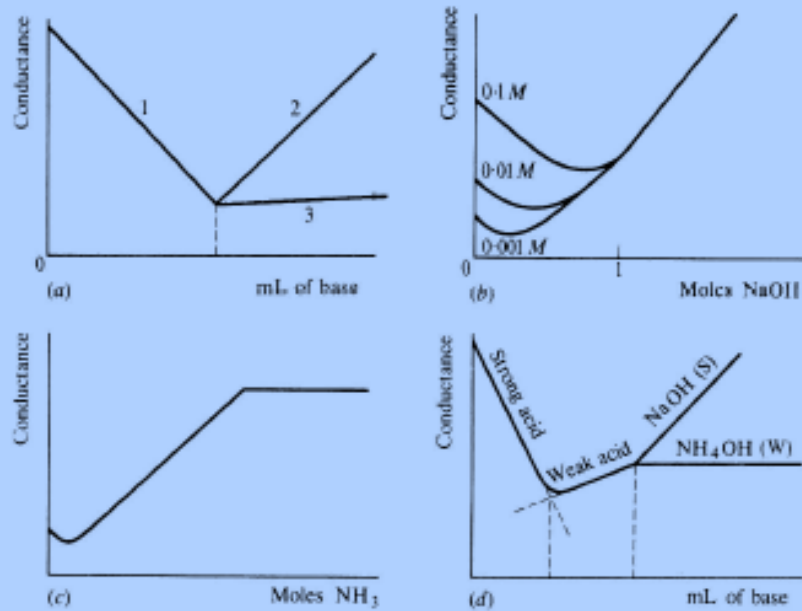
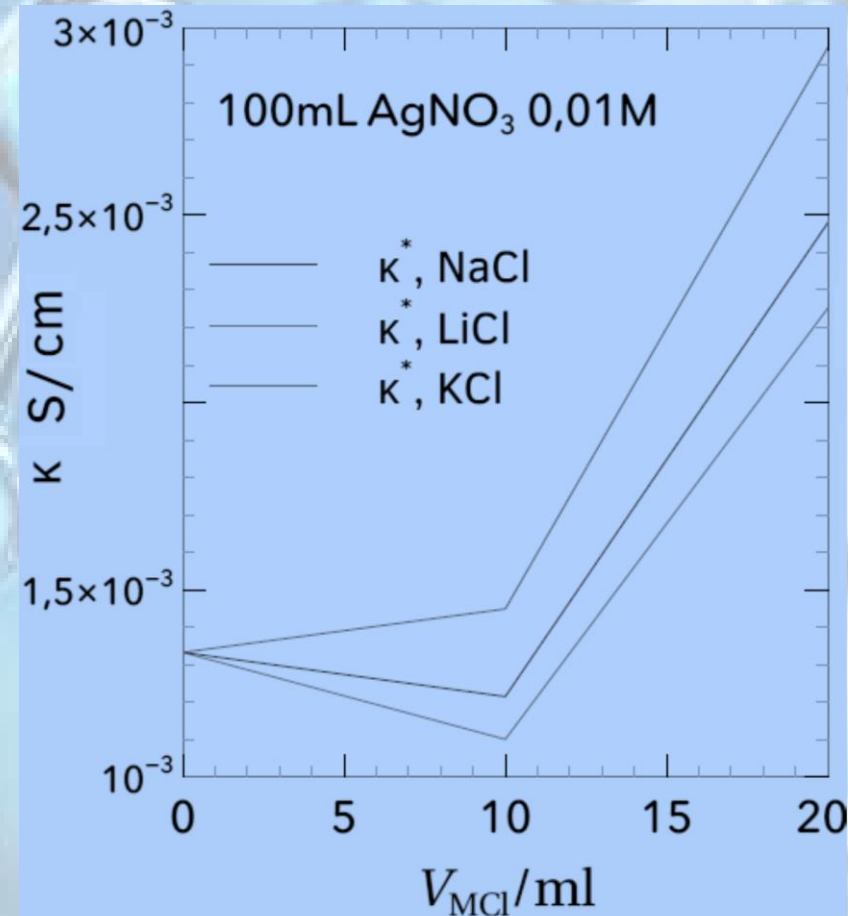


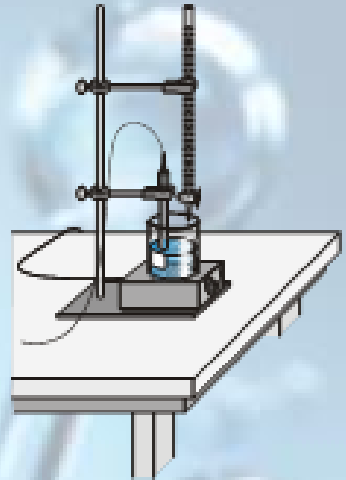
Figure 3. (a)-(d) Typical conductimetric titration curves
 Strong acid with a strong base (a) Line 1-2
 Strong acid with a weak base (a) Line 1-3
 Weak acid with a strong base (b)
 Weak acids with weak bases (c)
 Mixture of a strong acid and a weak acid with a strong base (d)



TITULACIONES CONDUCTIMÉTRICAS

Las ventajas de esta técnica son:

- Pueden valorarse soluciones diluidas: se puede llegar a medir una concentración de 10^{-4} - 10^{-5} N (en potenciométricas se llegaba hasta 10^{-2} - 10^{-3} N).*
- Pueden valorarse sustancias donde la reacción de titulación sea relativamente incompleta (por ejemplo, ácidos débiles), cosa que no es posible en potenciometría o en volumetría. Esto se debe a que en potenciometría la forma de la curva dependía de los valores de K_a , mientras que ahora depende de la conductividad de las especies que titulamos.*
- Asimismo, sólo son necesarias 6 u 8 lecturas (preferentemente lejos de la zona del punto de equivalencia) para trazar las dos líneas rectas y hallar la posición de intersección.*



The background of the slide features a light blue gradient with numerous semi-transparent, 3D-rendered water molecules scattered throughout. Each molecule consists of a small white sphere (hydrogen) and a larger red sphere (oxygen) connected by a thin white rod. The molecules are oriented in various directions, creating a sense of depth and movement.

Trabajo práctico N° 2: Titulación conductimétrica ácido-base

Titulación de NaOH con HCl

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

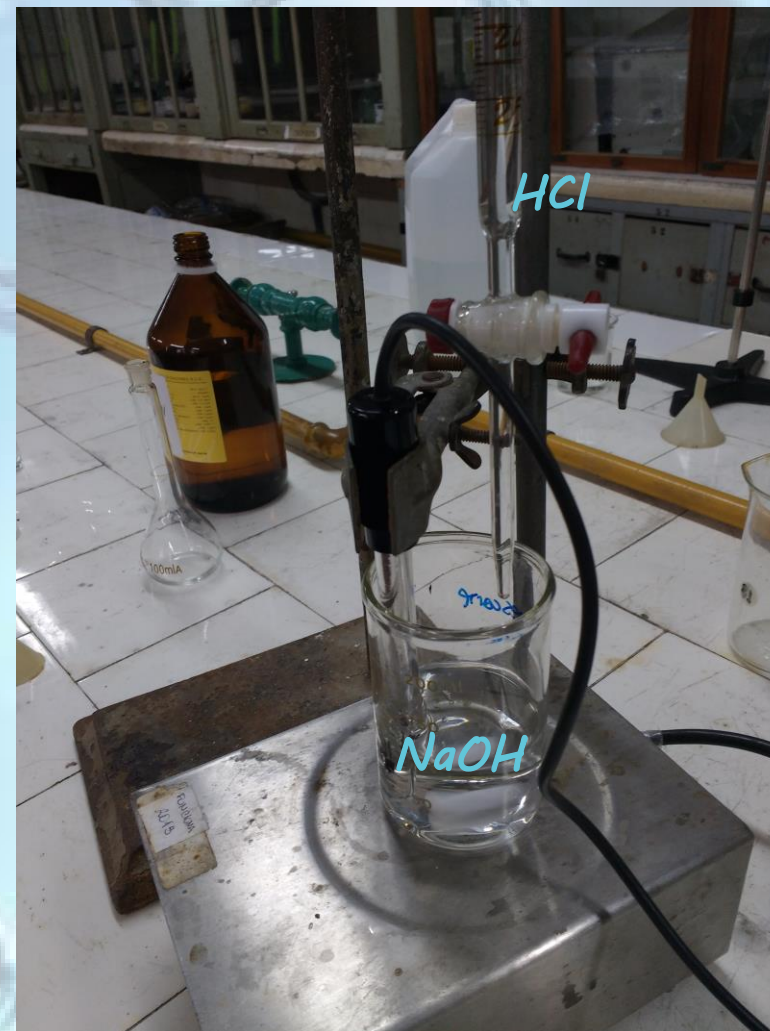
CURVA EXPERIMENTAL



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$ (10 veces más concentrado, se usa la concentración exacta correspondiente al TP)



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 $N_b \sim 0,01$ (concentración desconocida, a determinar mediante la titulación)



TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA EXPERIMENTAL



Conductímetro Altronix CTX II

Valor experimental de G en mS

$$K_{\text{celda}} = 1 \text{ cm}^{-1}$$

Escala de 20 mS

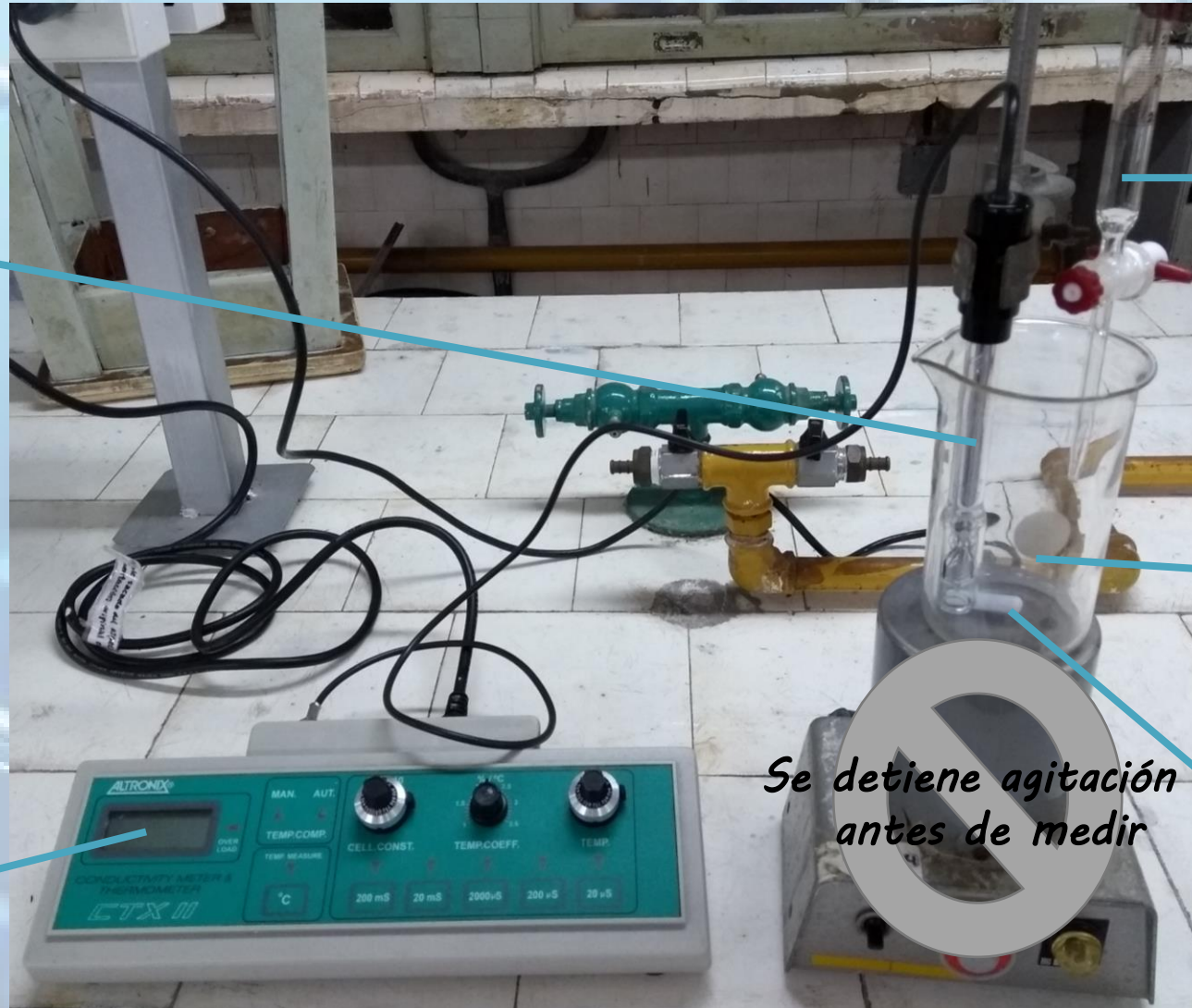
Medir T ambiente y
colocar aquí el valor

EL CONDUCTÍMETRO MIDE LA CONDUCTANCIA A LA TEMPERATURA DADA (SENSOR O AGREGADA MANUALMENTE) Y LA CORRIGE MEDIANTE UNA DETERMINADA FUNCIÓN DE CORRECCIÓN O ALGORITMO, PROPORCIONÁNDONOS EN EL DISPLAY EL VALOR DE CONDUCTANCIA A LA T DE REFERENCIA

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA EXPERIMENTAL



Celda de inmersión



Valor de G en mS

HCl (titulante)

$$N_a = 0,1000 N$$

V_a (bureta)

NaOH

$$N_b \text{ aprox. } 0,01 N$$

$$V_b = V_0 = 100 \text{ ml} \\ \text{(matraz)}$$

Se detiene agitación
antes de medir

Buzo para agitación
magnética

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA EXPERIMENTAL



TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA EXPERIMENTAL

Valor experimental de G en mS

$$k = G \cdot K_{\text{celda}}$$

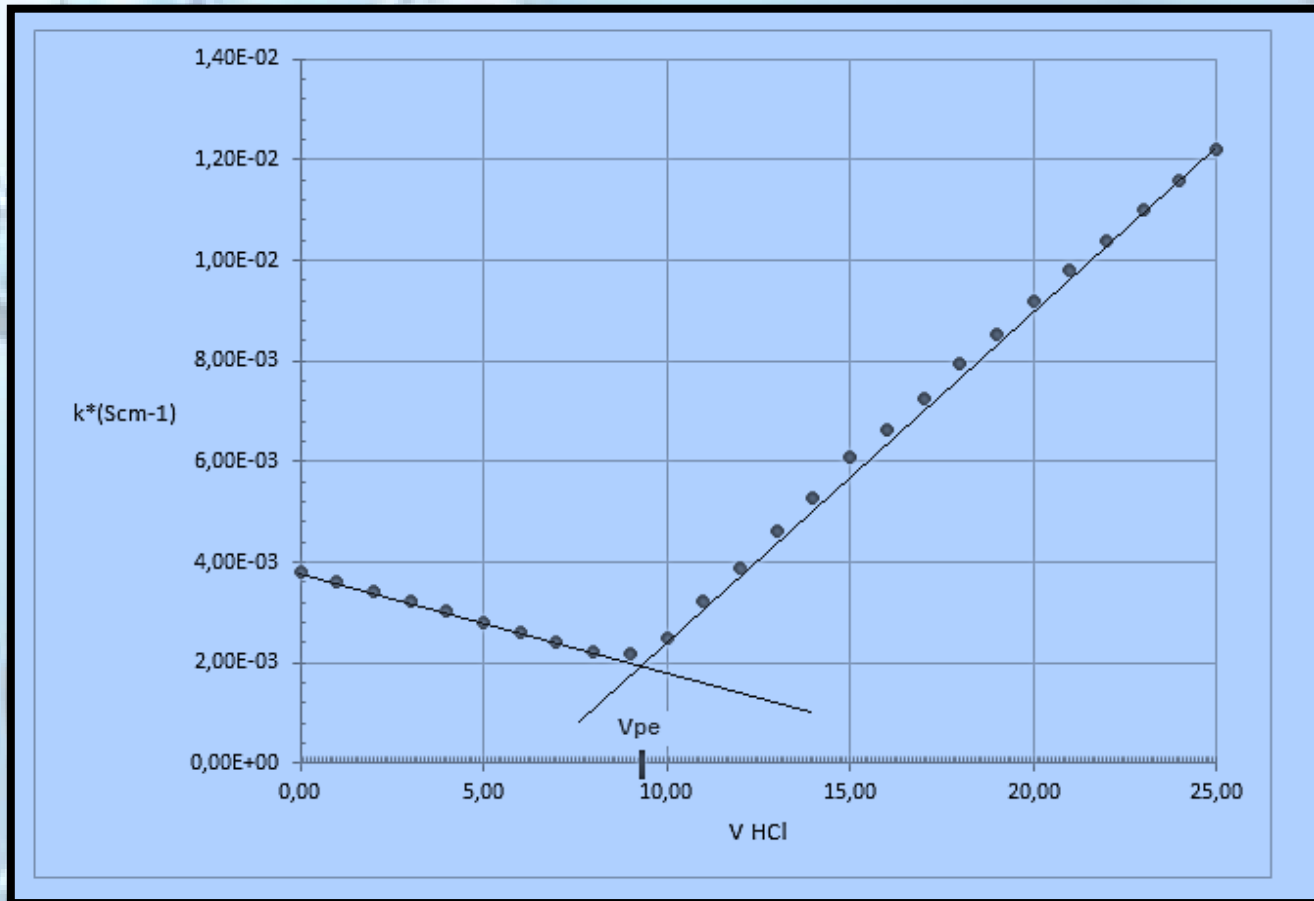
$$k^* = k (V_T/V_0)$$

V_a (ml)	G (mS)	k (S cm^{-1})	V_T/V_0	k^* (S cm^{-1})
0			1	
1			1,01	
2			1,02	
3			1,03	
4			1,04	
...				

Graficamos k^* vs. V_a

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA EXPERIMENTAL

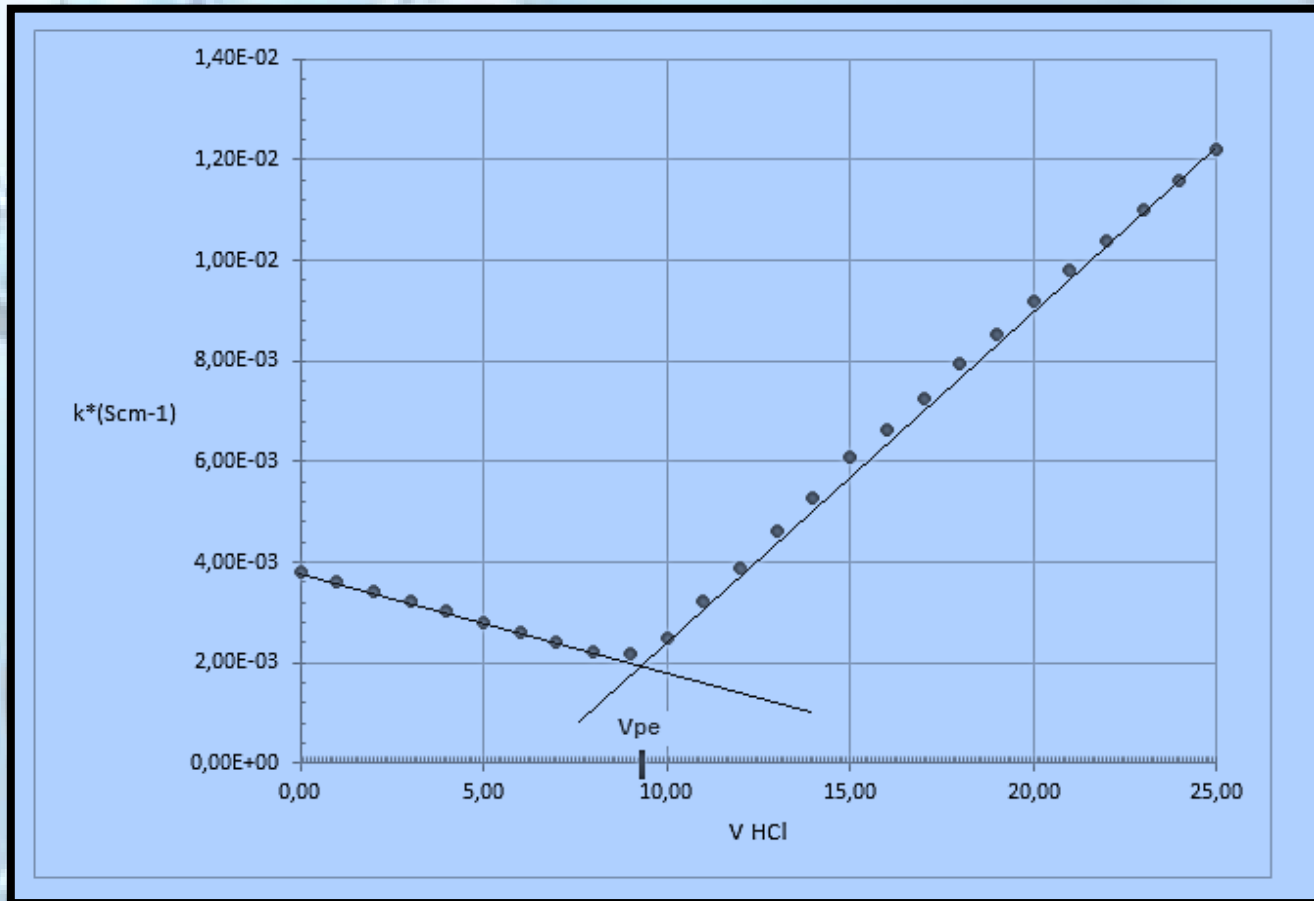


➤ Trazamos rectas que contengan a los puntos más alejados del punto de equivalencia

➤ De su intersección hallamos V_{pe}

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA EXPERIMENTAL



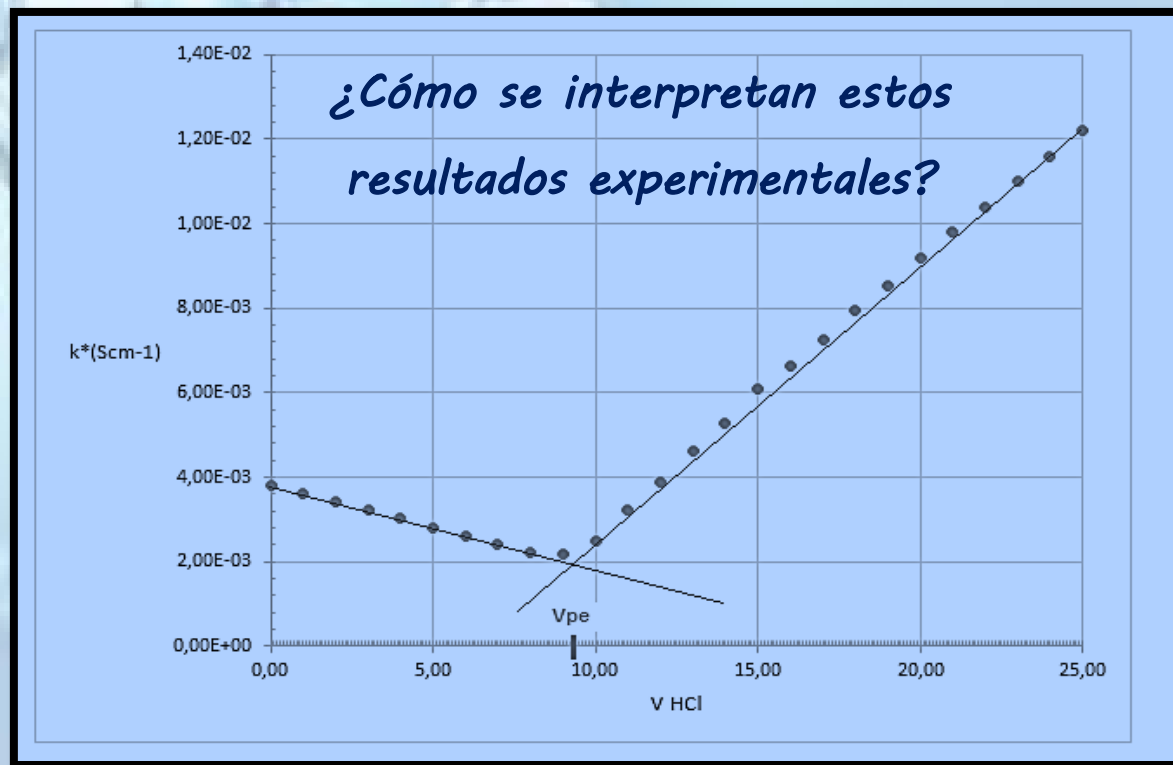
En el punto de equivalencia ($V_a = V_{pe}$) tenemos igual cantidad de equivalentes de ácido y de base:

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

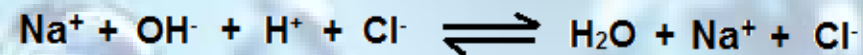


$$N_b$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA EXPERIMENTAL



REACCIÓN DE TITULACIÓN



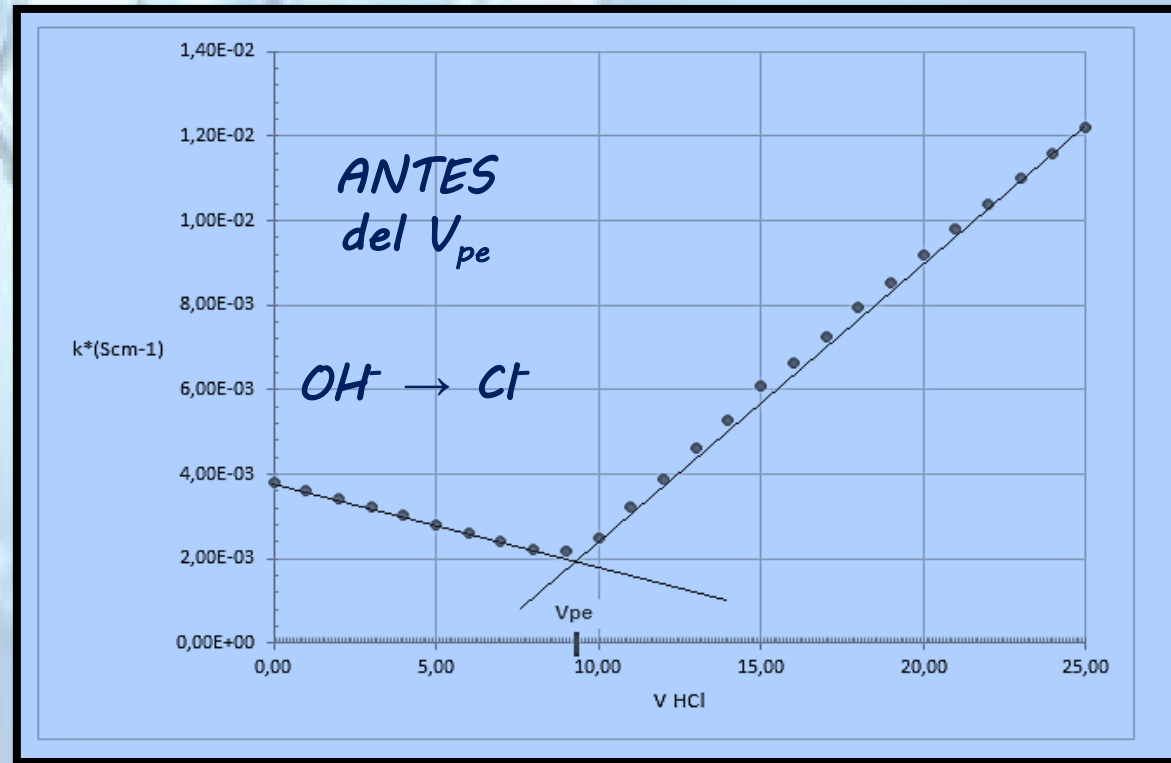
iones presentes inicialmente en el vaso

iones presentes en el reactivo titulante

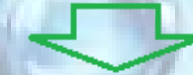
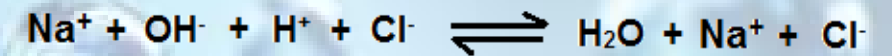
$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1 \quad \lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198$$

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8 \quad \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,3$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA EXPERIMENTAL



REACCIÓN DE TITULACIÓN



iones presentes inicialmente en el vaso

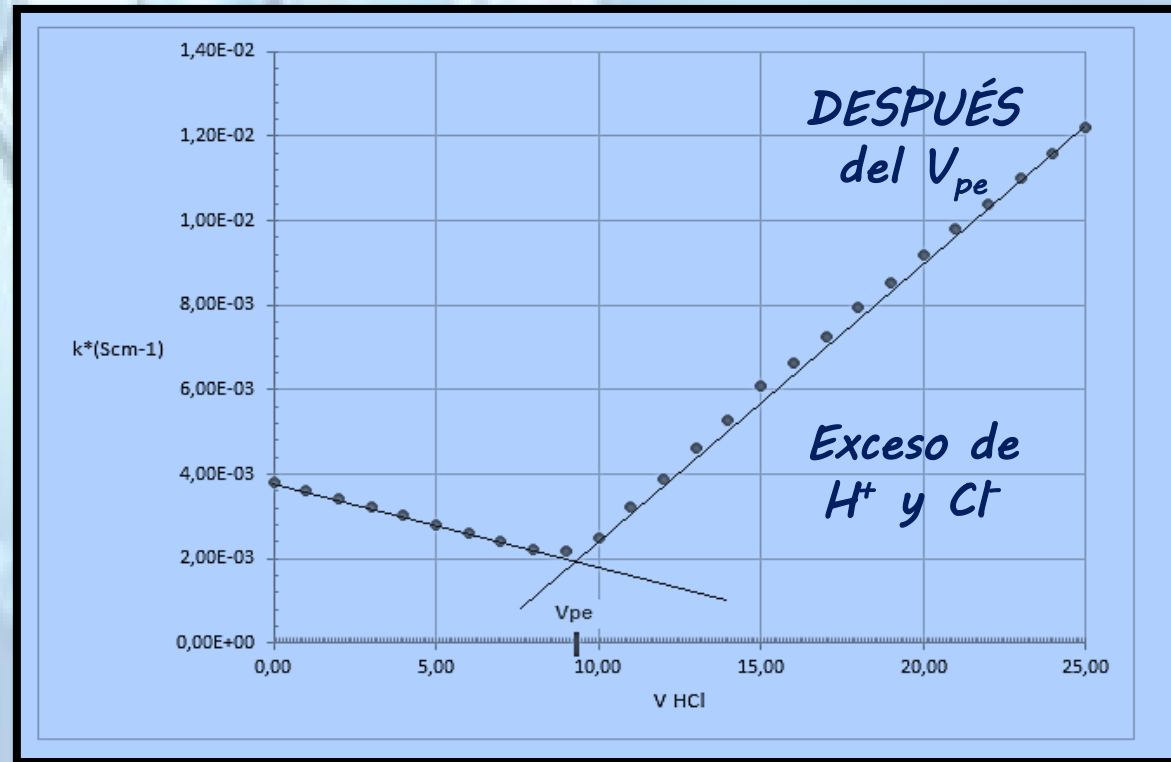
iones presentes en el reactivo titulante

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1 \quad \lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198$$

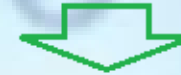
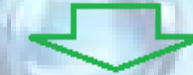
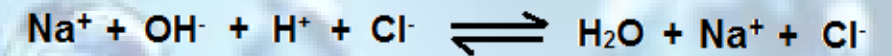
$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8 \quad \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,3$$

En la primera parte de la titulación (antes del V_{pe}) la conductividad de la solución disminuye porque los OH^- son progresivamente sustituidos por aniones Cl^- , los cuales poseen una menor conductividad iónica

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA EXPERIMENTAL



REACCIÓN DE TITULACIÓN



iones presentes inicialmente en el vaso

iones presentes en el reactivo titulante

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1$$

$$\lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198$$

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8$$

$$\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,3$$

Después del punto de equivalencia la conductividad va a crecer, ya que estamos agregando un exceso de H^+ y Cl^- . Debido al gran valor de $\lambda^\circ_{\text{H}^+}$, la recta presenta una pendiente más pronunciada que la correspondiente a la parte anterior al punto de equivalencia.

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA TEÓRICA



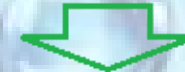
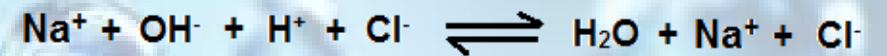
HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación.

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

REACCIÓN DE TITULACIÓN



iones presentes inicialmente en el vaso

iones presentes en el reactivo titulante

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1$$

$$\lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198$$

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8$$

$$\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,3$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA TEÓRICA

Para obtener la curva teórica debemos tener en cuenta que especies iónicas están presentes antes y después del punto de equivalencia, y calculamos k según la ecuación



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación.

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

$$k = \frac{1}{1000} \sum_i c_i \lambda_i^\circ$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA TEÓRICA

ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na^+, OH^-, Cl^-



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

$$k = \frac{1}{1000} (c_{Na^+} \lambda_{Na^+}^\circ + c_{OH^-} \lambda_{OH^-}^\circ + c_{Cl^-} \lambda_{Cl^-}^\circ)$$

$$c_{Na^+} = \frac{V_0 \cdot N_b}{V_T} = \frac{V_{pe} \cdot N_a}{V_T}$$

$$c_{OH^-} = \frac{V_0 \cdot N_b - V_a \cdot N_a}{V_T} = \frac{V_{pe} \cdot N_a - V_a \cdot N_a}{V_T} = \frac{(V_{pe} - V_a) \cdot N_a}{V_T}$$

$$c_{Cl^-} = \frac{V_a \cdot N_a}{V_T}$$

$$k = \frac{N_a}{1000 \cdot V_T} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^\circ + (V_{pe} - V_a) \lambda_{OH^-}^\circ + V_a \lambda_{Cl^-}^\circ \right]$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA TEÓRICA

ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na^+, OH^-, Cl^-

$$k = \frac{N_a}{1000 \cdot V_T} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^\circ + (V_{pe} - V_a) \lambda_{OH^-}^\circ + V_a \lambda_{Cl^-}^\circ \right]$$

Para obtener la conductividad corregida multiplicamos por el factor volumen total/volumen inicial (V_T/V_0):

$$k^* = \frac{N_a}{1000 \cdot V_0} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^\circ + (V_{pe} - V_a) \lambda_{OH^-}^\circ + V_a \lambda_{Cl^-}^\circ \right]$$



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA TEÓRICA

ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na^+ , OH^- , Cl^-

$$k^* = \frac{N_a}{1000 \cdot V_0} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^\circ + (V_{pe} - V_a) \lambda_{OH^-}^\circ + V_a \lambda_{Cl^-}^\circ \right]$$



- A medida que agregamos HCl el término correspondiente al Na^+ permanece constante, el correspondiente a OH^- decrece linealmente y el término correspondiente a Cl^- aumenta linealmente.
- Dada la diferencia entre las conductividades iónicas del OH^- ($\lambda^\circ = 198$) y del Cl^- ($\lambda^\circ = 76,3$), el efecto neto es una disminución lineal de k^* durante esta parte de la curva de titulación.
- Para construir la recta necesitamos al menos dos puntos, por lo que calculamos al menos dos valores de k^* a partir de los correspondientes valores de V_a ($V_0 \leq V_a \leq V_{pe}$).

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA TEÓRICA

DESPUÉS DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na^+, H^+, Cl^-

$$k = \frac{1}{1000} (c_{Na^+} \lambda_{Na^+}^\circ + c_{H^+} \lambda_{H^+}^\circ + c_{Cl^-} \lambda_{Cl^-}^\circ)$$

$$c_{Na^+} = \frac{V_0 \cdot N_b}{V_T} = \frac{V_{pe} \cdot N_a}{V_T}$$

$$c_{H^+} = \frac{V_a \cdot N_a - V_0 \cdot N_b}{V_T} = \frac{V_a \cdot N_a - V_{pe} \cdot N_a}{V_T} = \frac{(V_a - V_{pe}) \cdot N_a}{V_T}$$

$$c_{Cl^-} = \frac{V_a \cdot N_a}{V_T}$$

$$k = \frac{N_a}{1000 \cdot V_T} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^\circ + (V_a - V_{pe}) \lambda_{H^+}^\circ + V_a \lambda_{Cl^-}^\circ \right]$$



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl CURVA TEÓRICA

DESPUÉS DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na^+, H^+, Cl^-

$$k = \frac{N_a}{1000 \cdot V_T} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^\circ + (V_a - V_{pe}) \lambda_{H^+}^\circ + V_a \lambda_{Cl^-}^\circ \right]$$



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

Para obtener la conductividad corregida multiplicamos por el factor volumen total/ volumen inicial (V_T/V_0):

$$k^* = \frac{N_a}{1000 \cdot V_0} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^\circ + (V_a - V_{pe}) \lambda_{H^+}^\circ + V_a \lambda_{Cl^-}^\circ \right]$$

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA TEÓRICA

DESPUÉS DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na^+, H^+, Cl^-

$$k^* = \frac{N_a}{1000 \cdot V_0} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^{\circ} + (V_a - V_{pe}) \lambda_{H^+}^{\circ} + V_a \lambda_{Cl^-}^{\circ} \right]$$



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación

$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

- *Ahora tenemos dos términos que aumentan linealmente con V_a*
- *Debido al gran valor de $\lambda_{H^+}^{\circ}$ la recta presenta una pendiente más pronunciada que la correspondiente a la parte anterior al punto de equivalencia*

TITULACIÓN DE NaOH CON HCl

CURVA TEÓRICA

ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na⁺, OH⁻, Cl⁻

$$k^* = \frac{N_a}{1000 \cdot V_0} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^{\circ} + (V_{pe} - V_a) \lambda_{OH^-}^{\circ} + V_a \lambda_{Cl^-}^{\circ} \right]$$

DESPUÉS DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Na⁺, H⁺, Cl⁻

$$k^* = \frac{N_a}{1000 \cdot V_0} \left[V_{pe} \lambda_{Na^+}^{\circ} + (V_a - V_{pe}) \lambda_{H^+}^{\circ} + V_a \lambda_{Cl^-}^{\circ} \right]$$



HCl { V_a
 $N_a \sim 0,1$



NaOH { $V_b = V_0 = 100 \text{ ml}$
 N_b concentración desconocida, a determinar mediante la titulación

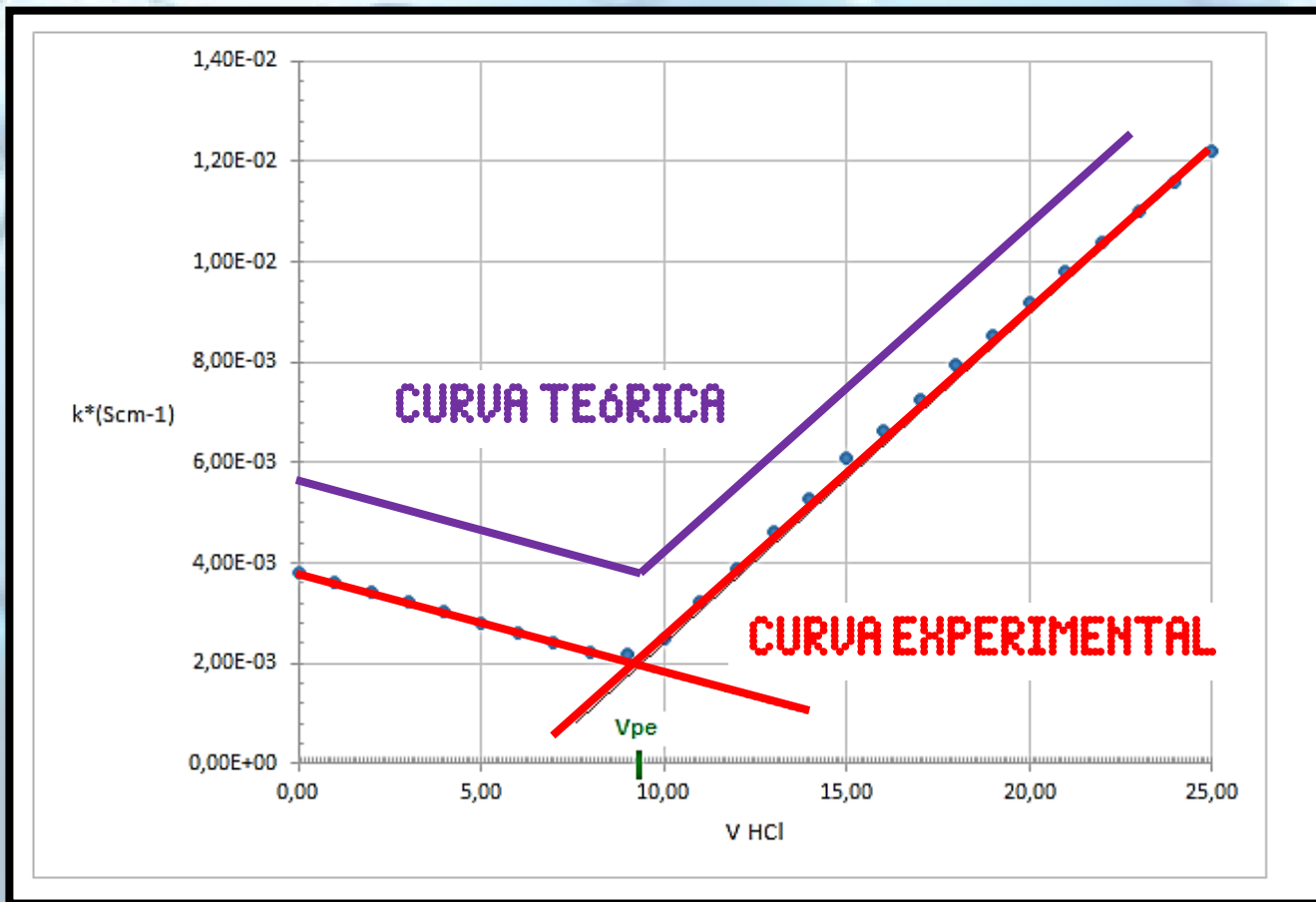
$$V_{pe} \cdot N_a = V_0 \cdot N_b$$

V_{pe} = valor experimental

N_a = dato

$V_0 = 100 \text{ ml}$

Se usan datos experimentales para construir la curva teórica



DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

$$k = G \cdot K_{\text{celda}}$$

EFFECTO DE RELAJACIÓN ASIMÉTRICA
EFFECTO ELECTROFORÉTICO

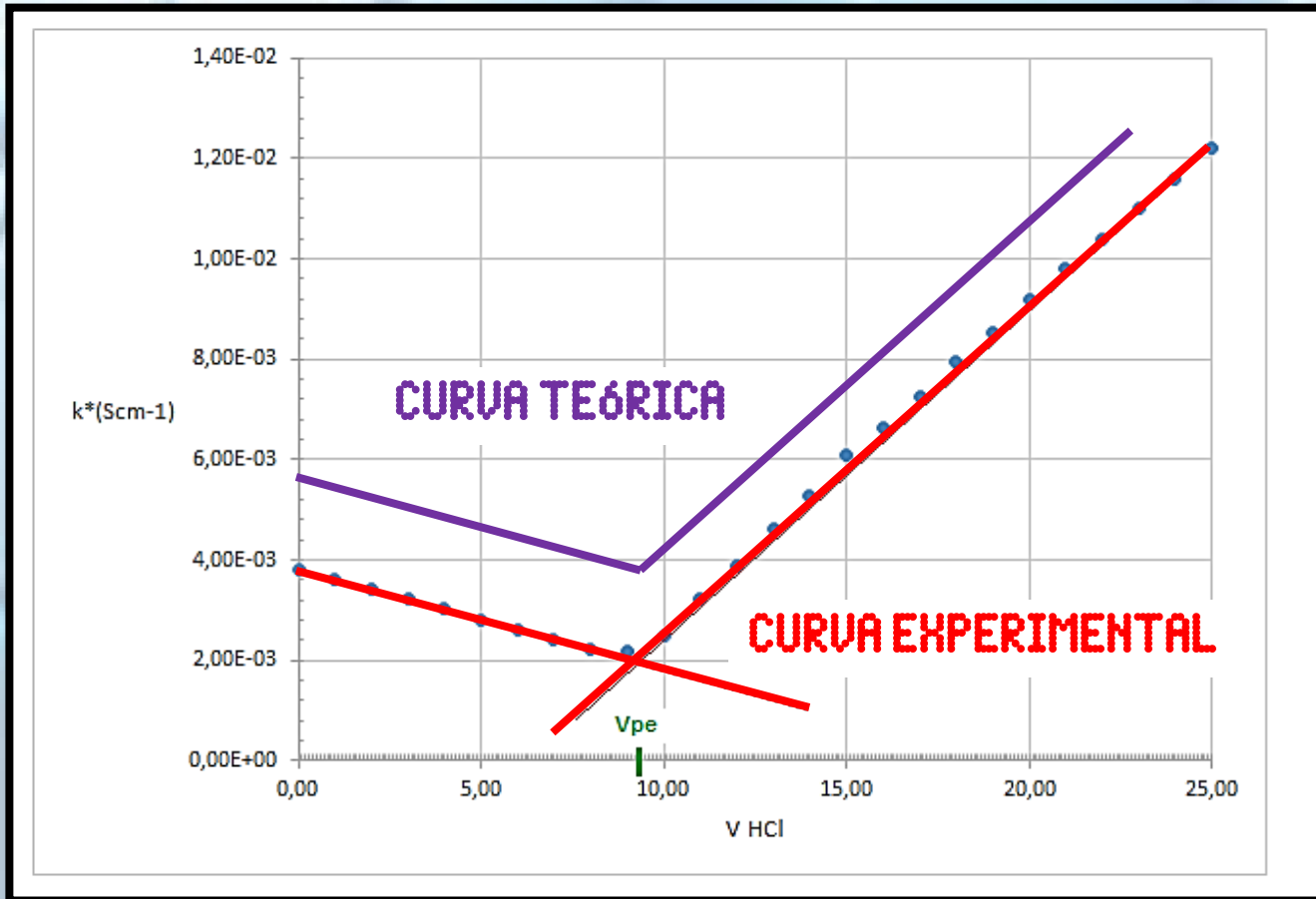


RETARDO

CÁLCULO TEÓRICO

$$k = \frac{1}{1000} \sum_i c_i \lambda_i^\circ$$

ESTADO DE DILUCIÓN INFINITA



Los valores experimentales de k^ (esto es, los valores reales) resultan menores a los valores calculados bajo el supuesto de dilución infinita*

The background of the slide features a light blue gradient with several semi-transparent molecular models. These models consist of spheres representing atoms, connected by thin rods representing chemical bonds. The spheres vary in size and are arranged in various geometric patterns, some appearing as simple diatomic molecules and others as more complex branched structures. The overall aesthetic is clean and scientific.

Los datos experimentales de este TP están disponibles en el siguiente link:

<https://drive.google.com/file/d/1t37DaX5IJWNV4kOjH1UOHuXKHt5o-QBB/view?usp=sharing>