PRÁCTICA 1

Determinación conductimétrica de la constante de ionización de un electrolito débil (ác acético)

Material	1 varilla de vidrio/ 1 embudo/ 1 pesasustancias/ 1 cuentagotas
2 matraces aforados de 250 mL	1 propipeta y 1 frasco lavador
1 matraz aforado de 100 mL	1 bureta de 50 mL
2 matraz erlenmeyer de 250 mL con tapón	1 conductímetro con su celda de conductividades
1 vaso de precipitados alto de 250 mL	
3 vasos de precipitados de 100 mL	**Productos**
1 vaso de precipitados alto de 50 mL	Hidróxido sódico
5 matraz erlenmeyer de 100 ml con tapón	Fenoftaleína
1 pipeta graduada de 10 mL	Solución patrón KCl 0,01M
1 pipeta graduada de 2 mL	Ácido acético
1 pipeta aforada de 20 mL	Ftalato ácido de potasio

Objetivos

1. Relacionar la constante de ionización del ácido acético con el grado de disociación y los coeficientes de actividad.
2. Determinar la conductividad especifica y la conductividad molar de disoluciones de ácido acético.
3. Determinar el grado de disociación en función de la concentración y de la conductividad molar.
4. Determinar la fuerza iónica y el coeficiente de actividad iónico medio.
5. Determinar la constante de ionización/disociación para el ácido acético.

Fundamentos teóricos

1. Equilibrio ácido-base del ácido acético

La medida de una magnitud química de la importancia de la constante de disociación de un ácido débil ha sido objeto de muchos estudios, por lo que no es de extrañar que existan numerosos métodos para tratar de obtener una medida exacta de dicha magnitud. Esta práctica mostrará un procedimiento basado en medidas de conductividad de disoluciones diluídas de electrolitos.

Para electrolitos débiles tipo 1:1 el equilibrio entre las formas ionizada y no ionizada del soluto se puede escribir:

$$HAc + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} Ac^- + H_3O^+ \qquad (1)$$

y la constante de acidez en función de actividades es:

$$K_a = \frac{a_{Ac^-} a_{H^+}}{a_{HAc}} \qquad (2)$$

donde la actividad se define como: $a_i = \gamma_i [c]_i$ (3)

sustituyendo (3) en (2) y reordenando, la constante de equilibrio K_a se escribirá:

$$K_a = \frac{\gamma_- \gamma_+}{\gamma_{HAc}} \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} \qquad (4a)$$

o bien: $$K_a = \gamma_\pm^2 \; K'_a \qquad (4b)$$

donde $\gamma_\pm$ es el coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_\pm^2 = \gamma_+ \gamma_-$) y K'_a es la constante aparente de equilibrio en función de concentraciones. (Nótese que se ha tomado γ_{HAc} =1). Por tanto, para determinar K_a necesitamos conocer K'_a y $\gamma_\pm$.

Por otra parte, como el HAc es un electrolito débil se disociará parcialmente según:

$$HAc + H_2O \overset{K'_a}{\longleftrightarrow} Ac^- + H_3O^+$$

i)	c_0			
eq)	$c_0 - x$		x	x

si el grado de disociación, α, se define como: $$\alpha = \frac{x}{c_0} \qquad (5)$$

la constante de equilibrio aparente será:

$$K'_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = \frac{c_0 \alpha^2}{1-\alpha} \qquad (6)$$

2. Grado de disociación y conductividad: determinación de K'a.

La conductividad es la capacidad que poseen los iones de una disolución electrolítica de conducir o transportar electricidad (electrones o cargas) a través de la misma. En la conducción electrolítica, además hay transporte de materia. La conductividad depende de diferentes factores, entre ellos: tamaño y carga del electrolito (naturaleza química del electrolito), velocidad de los iones, número de iones (concentración), viscosidad de la disolución y temperatura.

La conductividad específica (la que miden los aparatos conductímetros) se define:

$$\kappa = k \; L \qquad (7)$$

donde k es la constante de célula y L la conductancia. Las unidades de κ en el Sistema Internacional (S.I.) son $S.m^{-1}$ (aunque se suele expresar en $S.cm^{-1}$). Es una magnitud aditiva, por tanto, la conductividad de la disolución será la suma de la del disolvente más la del soluto.

La conductividad molar, Λ, se define:

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c_0} \qquad (8)$$

donde c_o es la concentración molar y 1000 es un factor de conversión (entre L y cm^3).

La relación entre conductividad molar, concentración y grado de disociación, viene dada por la Ecuación de Kohlrausch (derivada para disoluciones diluidas de electrolitos fuertes):

$$\Lambda_e = \Lambda^0 - B\sqrt{c_0 \alpha} \qquad (9)$$

donde Λ_e es la conductividad molar equivalente que tendría un electrolito débil si se disociara totalmente, Λ^0 es la conductividad molar a dilución infinita (cuando la concentración de soluto tiende a cero) y B es el coeficiente límite de Onsager, que vale:

$$B = a + b\ \Lambda^0 \qquad (10)$$

Para disoluciones acuosas, diluídas, de electrolitos tipo 1:1 y a 25 ºC, los coeficientes son: $a = 60{,}2\ Scm^2mol^{-1}M^{-1/2}$, $b = 0{,}229\ M^{-1/2}$ y el valor de Λ^0 para el HAc es: $\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = 390{,}51\ \ Scm^2mol^{-1}$. Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (9) y (10), la ecuación de Kohlrausch para el HAc se escribe:

$$\Lambda_e = 390{,}51 - 149{,}63\sqrt{c_0\alpha} \qquad (11)$$

Para calcular el grado de disociación desde medidas de conductividad, haremos uso en primera instancia de la Ecuación de Arrhenius para la conductividad molar (aunque esta expresión no es totalmente correcta):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \qquad (12)$$

Posteriormente se propuso una mejora de la misma, dada por:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} \qquad (13)$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación (11) en la (13) obtendremos la expresión para calcular α:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - 149{,}63\sqrt{c_0\alpha}} \qquad (14)$$

ecuación irracional que requiere de un proceso iterativo para su resolución. Con el valor de α a cada concentración y la ecuación (6) se obtienen las constantes de equilibrio aparentes, K'a.

3. Ley límite de Debye-Hückel: determinación de $\gamma_\pm$

Para completar el objetivo, hay que evaluar el coeficiente $\gamma_\pm$ a cada concentración mediante la Ley límite de Debye-Hückel:

$$\log\gamma_\pm = Az_+z_-\sqrt{I} \qquad (15)$$

donde I es la fuerza iónica del medio: $I = \frac{1}{2}\sum_i m_i|z_i|^2$ y $z_+ = 1 \quad z_- = -1$, la carga de los iones H_3O^+ y Ac^-.

La relación entre molalidad y molaridad es: $c_i = \rho_1 m_i$ y la densidad del agua, $\rho_1 = 1\ g/mL$. Como $c_i = c_0\alpha$, entonces $I = \frac{1}{2}(c_0\alpha + c_0\alpha) = c_0\alpha$ y la ecuación (15) finalmente, se puede expresar:

$$\log\gamma_\pm = -A\sqrt{c_0\alpha} \qquad (16)$$

donde “A” es la constante de Debye-Hückel, cuyo valor teórico se calcula a partir de:

$$A = \frac{\sqrt{2\pi N_A \rho_1}}{2{,}303}\sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon k_B T}\right)^3} \qquad (17)$$

siendo N_A el número de Avogadro, e la carga del electrón, ε permitividad dieléctrica del medio ($\varepsilon = \varepsilon_r . \varepsilon_0$), k_B la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

Finalmente, a cada concentración, se calculará α con la ecuación (14), K'_a con la ecuación (6), $\gamma_\pm$ con la ecuación (16) y se determinará la constante de acidez K_a con la ecuación (4b).

Disoluciones

1. 250 mL de disolución de ácido acético aproximadamente 0.1 M a partir del comercial (en vitrina).
2. 250 mL de disolución de sosa aproximadamente 0.1 M a partir del sólido.

Procedimiento experimental

1. Conectar el conductímetro.
2. Preparar las disoluciones de ácido acético y de sosa.
3. Valorar, al menos tres veces, la disolución de NaOH con ftalato ácido de potasio (para gastar un volumen de sosa de unos 20 mL) y fenolftaleína como indicador (al menos 3 veces).
4. Valorar al menos tres veces, 20 mL de la disolución de ácido acético con la disolución de NaOH y fenolftaleína como indicador.
5. Calibrar el conductímetro con una disolución patrón de KCl 0,01 M (siguiendo las instrucciones del manual, conductividad específica κ_{KCl} = 1,41 mS/cm a 25 ºC). Anotar la constante de celda.
6. Valorar conductimétricamente 20 mL de la disolución de ácido acético 0,1 M añadiendo NaOH hasta 40 mL.
7. A partir de la disolución 0,1 M de HAc, preparar por dilución, 100 mL de cada una de las siguientes disoluciones de HAc: 0,001, 0,005, 0,01, 0,02 y 0,05 M.
8. Medir la conductividad del disolvente, κ_{H20}, y anotarla.
9. Trasvasar las diferentes disoluciones de HAc preparadas a un erlenmeyer de 100 ml con tapón y medir su conductividad y anotarlas.

Medida de conductividades: antes de medir cualquier disolución, lavaremos la celda con agua desionizada y después con la disolución problema. Todas las medidas de conductividades deben realizarse a temperatura constante de 25 °C ajustando la sonda de temperatura del conductímetro. Se sugiere realizar la medida en orden creciente de concentración (con lo cual la primera vez lavaremos con agua y disolución problema y después sólo con la disolución problema).

Nota: Recordad que existen recipientes para desechar los residuos al finalizar la experiencia.

Resultados experimentales: presentación de los datos

1. Tabular los datos (masas o volúmenes) necesarios para la preparación de las disoluciones 1 y 2 tanto calculados como reales.
2. Recoger en tablas los resultados de la valoración de la sosa con el ftalato ácido de potasio y del acético con la sosa. Para la conductimétrica, la tabla debe presentar la conductividad en función del volumen de sosa.
3. Tabular los volúmenes a tomar de la disolución madre de acético para preparar las 5 diluciones.
4. Presentar en una tabla, las conductividades específicas medidas para el disolvente y las disoluciones de acético.

Tratamiento y Discusión de resultados

1. Calcular la concentración real de la sosa con su error aleatorio.
2. Calcular la concentración real del ácido acético con su error aleatorio.
3. Recalcular las concentraciones de todas las disoluciones de HAc, con sus cifras significativas.
4. Construir una nueva tabla que recoja:
   - las concentraciones reales de las disoluciones del ácido
   - la conductividad específica de cada disolución ($\kappa_{HAc} = \kappa_i - \kappa_{H2O}$)
   - la conductividad molar, calculada para cada concentración
   - el grado de disociación** (ver punto 5 para su cálculo)
   - la K'_a
   - el $\gamma_\pm$
   - el producto $c_0\alpha$
5. **Para calcular el grado de disociación hay que hacer lo siguiente: a cada c_o, obtener el valor de prueba de α con la ecuación (12), que se usará sucesivamente en la ecuación (14) en un proceso iterativo hasta conseguir un valor constante (suele obtenerse tras tres iteraciones).

$$\alpha_0 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \rightarrow \alpha_1 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_0}} \rightarrow \alpha_2 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_1}} \rightarrow \alpha_3 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_2}}$$

   Para facilitar el proceso iterativo construir una nueva tabla en la que se incluya la concentración y los diferentes valores de α obtenidos. Trasladar el valor definitivo de α a la tabla general del punto 4.
6. Calcular la constante A de Debye-Huckel con la ecuación (17), expresando todas las magnitudes en unidades del S.I. Para ello se recomienda buscar en una base de datos (http://chemnetbase.com) los valores de e, k_B , ε_0, ε_r, ρ_1 (a 25 ºC).
7. Determinar la constante de acidez K_a mediante la ecuación (4b) expresando el valor medio de K_a con su error aleatorio. Buscar el valor bibliográfico de $K_{a(HAc)}$ a 25 ºC y compararlo con el experimental.

8. Representar gráficamente la variación de κ_{soluto}, de Λ_m , de α y de $\gamma_\pm$ con la concentración y discutir estas dependencias.

9. Determinar la concentración de ácido acético a partir de la valoración conductimétrica.
   Para ello hay que representar la conductividad específica de la disolución en función del volumen de sosa añadido, ajustar linealmente los puntos y obtener el volumen de sosa del punto de equivalencia en el punto de cruce de las rectas.
   Comparar el resultado con el obtenido en el punto 2.