

UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

# ANALES

DE LA

## FACULTAD DE QUIMICA

VOL. 6  
1 9 6 0

28/xi/961  
ej. 2

# CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA DETERMINACION CONDUCTIMETRICA DEL PUNTO EQUIVALENTE, EN HIDROVOLUMETRIAS ENTRE ELECTROLITOS FUERTES

**2ª parte: Influencia de los iones provenientes de la disociación del compuesto poco soluble o poco disociado formado durante la valoración. Indicaciones prácticas. Aplicaciones en Enoquímica**

C. R. CANO MAROTTA \*

## RESUMEN

En lo que sigue, hacemos un estudio del fundamento teórico de la determinación conductimétrica del punto equivalente, para reacciones entre electrolitos fuertes.

Con tal fin, deducimos ciertas expresiones de carácter general aplicables al estudio de la variación de la conductancia específica en función del volumen de solución valorada incorporado, antes y después del punto equivalente.

Del estudio crítico de estas expresiones y de las propuestas por otros autores, surge la ventaja en emplear las nuestras.

También en base a las expresiones que deducimos, estudiamos las características de los diagramas de valoración.

Se hace por fin, un resumen de las conclusiones teóricas que tienen importancia para el desarrollo del trabajo experimental.

---

## INTRODUCCION

En un trabajo precedente [publicado en esta misma revista (1)], hemos considerado el fundamento teórico del método conductimétrico

---

\* Sección Fermentaciones y Enología del Instituto de Investigación Libre y Asesoramiento. Facultad de Química. Montevideo, Uruguay.

para la determinación del punto equivalente, en base a nuevas expresiones aplicables al examen de la variación de la conductividad eléctrica de la solución a valorar, durante su titulación (tanto antes como después del punto equivalente) en el caso más sencillo pero hipotético de que, un producto formado durante la valoración fuese totalmente insoluble o indisociable.

En el presente trabajo, se completa el estudio iniciado anteriormente considerando la influencia que, sobre la conductividad eléctrica de la solución que se titula, ejercen los iones provenientes de la disociación del compuesto formado durante la titulación y que en la realidad es poco soluble o poco disociado.

Se dan las expresiones que hemos deducido con ese fin. Estas expresiones son más completas que las anteriores y permiten prever teóricamente la influencia de diversos factores de orden experimental.

### **Cálculo de la conductividad eléctrica específica de una solución electrolítica en función de la concentración de cada ion presente y de su movilidad.**

En nuestra primer comunicación \* hemos examinado lo relativo al cálculo de la conductancia eléctrica específica ( $\kappa$ ), en función de la concentración de cada ion presente y de la movilidad de ellos.

Más aún, llegamos a la conclusión que, tratándose de soluciones acuosas diluidas (concentración inferior a 0.01 N) se podrían emplear siempre los valores de la movilidad iónica a dilución infinita sin que ello signifique introducir un error apreciable a los fines de nuestro estudio.

Partiendo de la conocida expresión:

$$\kappa = \eta (l_a + l_c) \quad (I-4)$$

donde:

$\kappa$  = conductancia eléctrica específica,

$\eta$  = número de equivalentes-gramo por c.c. de solución,

$l_a$  = movilidad del anión a una determinada concentración,

$l_c$  = movilidad del catión a una determinada concentración

---

\* Dado que esta comunicación constituye la 2ª parte, complementaria de un trabajo realizado anteriormente, a menudo se emplearán expresiones matemáticas discutidas en la 1ª parte. Estas expresiones llevarán el mismo número que les correspondía en la primer parte pero precedido de un I (por ejemplo: I-33, I-14, etc.).

y de aquí:

$$\kappa = \eta l_a + \eta l_c = \kappa_a + \kappa_c$$

donde:

$$\begin{array}{l} \kappa_a = \eta l_a \\ \kappa_c = \eta l_c \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Representan el valor de la participación del anión (a)} \\ \text{y del catión (c) en la conductancia específica de la so-} \\ \text{lución en que están disueltos.} \end{array} \right.$$

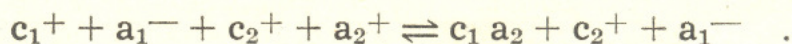
y en general:

$$\kappa = \kappa_{a_1} + \kappa_{c_1} + \kappa_{a_2} + \kappa_{c_2} + \dots + \kappa_{a_n} + \kappa_{c_n} \quad (\text{I-7})$$

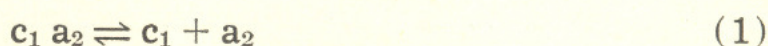
donde:

**Variación de la conductancia específica hasta el punto equivalente en función del volumen de solución valorada agregado.**

En el estudio a realizar ahora, tomaremos como ejemplo la reacción general siguiente:



El compuesto formado, muy poco soluble o muy poco disociado, dará lugar al siguiente equilibrio de disociación electrolítica



Aplicando a este equilibrio la ley de acción de masas, tenemos

$$k = \frac{(c_1) (a_2)}{(c_1 a_2)} \quad (2)$$

en presencia de una concentración de  $(c_1 a_2)$  que pueda considerarse constante para cada temperatura tendremos:

$$k (c_1 a_2) = (c_1) (a_2) \quad (3)$$

donde el producto  $k (c_1 a_2)$  será una nueva constante. Cuando se trata de una neutralización será el "producto iónico del agua" y cuando se trata de una precipitación será el "producto de solubilidad" del compuesto en cuestión.

Debido a este equilibrio de disociación, regulado por la constante correspondiente, la incorporación de reactivo no se traduce en una sustitución cuantitativa de un ion por otro en la solución que se valora y aún en el punto equivalente va a quedar una cierta cantidad en solución. Esa cantidad será la necesaria para satisfacer el equilibrio de disociación del compuesto formado.

Por la misma razón tendrá que existir una cierta concentración del ion con el cual se combina y que proviene de la solución valorada. Este ion se hallará presente en la solución desde la primer incorporación de solución valorada e irá aumentando constantemente a medida que disminuya la concentración del otro ion que entra en el equilibrio.

De acuerdo a lo que antecede, el número de equivalentes por mililitro, del ion  $c_1$  que quedan en solución después de incorporar (n) ml. de solución valorada, será igual a la suma de los que no se han combinado (que como ya vimos en nuestra primer comunicación es:  $\eta - \eta'$ ) y de los que provienen de la disociación del compuesto  $c_1 a_2$  formado:  $\eta''$  ( $\eta$  representa la concentración de eq por c.c.) ( $\eta'$  y  $\eta''$  también están dados en eq./c.c.). La concentración de  $c_1$  provenientes de la disociación de este compuesto, es muy pequeña al principio de la valoración y tenderá a un máximo que se alcanza en el punto equivalente.

Respecto de la participación del anión  $a_2$  que interviene en la formación del compuesto muy poco disociado o muy poco soluble, cabe decir que por la existencia del equilibrio (2) y debido a la constante disminución del ion común  $c_1$ , el valor de la concentración de  $a_2$  proveniente de la disociación electrolítica del compuesto  $c_1 a_2$ , irá aumentando lentamente hasta el punto equivalente. Lo llamaremos  $\eta'''$ .

Tenemos entonces que la participación de los diversos iones en la conductividad eléctrica de la solución a titular, será:

—Antes del punto equivalente:

$$\kappa a_1 = \eta l a_1$$

$$\kappa c_2 = \eta' l c_2$$

$$\kappa c_1 = (\eta - \eta' + \eta'') l c_1$$

$$\kappa a_2 = \eta''' l a_2$$

—Después del punto equivalente:

$$\begin{aligned}\kappa a_1 &= \eta l a_1 \\ \kappa c_1 &= \eta'' l c_1 \\ \kappa c_2 &= \eta' l c_2 \\ \kappa a_2 &= (\eta' - \eta + \eta''') l a_2\end{aligned}$$

Anteriormente hemos dicho que  $\eta''$  alcanza el máximo en el punto equivalente.

En ese momento, para un electrolito uni-univalente la concentración de  $c_1$  será la siguiente, expresada en equiv./por litro:

$$(c_1) = (a_2) = \sqrt{k (c_1 a_2)} \quad (5)$$

A los efectos del cálculo que estamos haciendo, podemos admitir, sin que ello constituya un error apreciable, que la concentración de iones  $c_1$  provenientes de la disociación es constante hasta alcanzar el punto equivalente e igual a la que corresponde en este punto. Esa concentración expresada en equiv./ por mililitro será en este caso:

$$\eta'' = 10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} \quad (6)$$

La participación total del ion  $c_1$  en la conductancia específica de la solución, vendrá dada por:

$$\kappa c_1 = (\eta'' + \eta - \eta') l c_1 \quad (7)$$

y haciendo las sustituciones necesarias tenemos:

$$\kappa c_1 = \left[ 10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} \cdot n \right] l c_1 \quad (8)$$

La concentración del otro ion que también proviene de la disociación del compuesto formado, la calculamos a partir de (3) que, como deberá expresarse en eq/c.c. será:

$$10^{-3} (a_2) = \frac{10^{-6} k (c_1 a_2)}{10^{-3} (c_1)} \quad (9)$$

En esta expresión,  $10^{-3} (c_1)$  se sustituye por su igual en la (8) y tenemos:

$$10^{-3} (a_2) = \eta''' = \frac{10^{-6} k (c_1 a_2)}{\left[ 10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} \cdot n \right]} \quad (10)$$

y la participación del anión en la conductancia específica de la solución será:

$$\kappa a_2 = \frac{10^{-6} k (c_1 a_2) la_2}{\left[ 10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} \cdot n \right]} \quad (11)$$

Según ya establecimos en nuestro anterior trabajo (1), la conductancia específica de una solución será igual a la suma de la participación que corresponda a cada uno de los iones presentes. Tenemos entonces:

$$\kappa = \kappa a_1 + \kappa c_1 + \kappa a_2 + \kappa c_2 \quad (I-7)$$

Haciendo las sustituciones necesarias por sus iguales en (8) y (11) respectivamente, nos queda:

$$\begin{aligned} \kappa = \eta la_1 + \left[ 10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} n \right] lc_1 + \\ \frac{eq lc_2}{v} \cdot n + \frac{10^{-6} k (c_1 a_2) la_2}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} \cdot n} \end{aligned}$$

Sacando los factores comunes tenemos:

$$\begin{aligned} \kappa = \eta la_1 + lc_1 \left[ \eta + 10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} \right] + \\ \frac{eq (lc_2 - lc_1)}{v} \cdot n + \frac{10^{-6} k (c_1 a_2) la_2}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} n} \end{aligned} \quad (13)$$

Representando:

$$\eta la_1 + lc_1 [\eta + 10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)}] = a$$

$$\frac{eq (lc_2 - lc_1)}{v} = b \quad (I-31)$$

Podemos escribir la ecuación anterior como sigue:

$$\kappa = a + b n + \frac{10^{-6} k (c_1 a_2) \cdot la_2}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} \cdot n} \quad (14)$$

### 1) Consideraciones sobre esta expresión.

Como se ve, la conductancia específica de una solución, durante una valoración hidrovolumétrica, **no es estrictamente una función lineal del volumen de solución valorada incorporado.**

Se puede apreciar asimismo que el último término de la expresión (14) es el que le quita ese carácter de función lineal a ésta. Por otra parte, de existir sólo ese término, la (14) correspondería a una hipérbola equilátera.

Vamos a estudiar este último término:

$$\frac{10^{-6} k (c_1 a_2) la_2}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} + \eta - \frac{eq}{v} \cdot n} \quad (15)$$

Su valor absoluto será muy pequeño y será tanto menor cuanto menor sea la constante  $k (c_1 a_2)$  (producto iónico del agua o producto de solubilidad, según los casos). Su valor va creciendo a medida que nos acercamos al punto equivalente. Cuando alcanzamos ese punto:

$$\frac{eq \cdot n}{v} = \eta$$



De manera que la (15) quedará como sigue:

$$\frac{10^{-6} k (c_1 a_2) la_2}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)}} = 10^{-3} la_2 \sqrt{k (c_1 a_2)} \quad (16)$$

En ese momento es cuando ese término que ha ido aumentando de valor desde el principio de la dosificación, adquiere su mayor significación con respecto a los demás términos de la ecuación (14).

- Por lo tanto, la representación gráfica de la función adquirirá en las cercanías del punto equivalente una forma curva tanto más pronunciada cuanto mayor sea el valor de  $k (c_1 a_2)$ .
- Cuando estamos alejados del punto equivalente, es fácil comprobar en la (14) que el valor de su último término es despreciable frente a los demás y será **prácticamente una función líneal del volumen de solución valorada que se incorpora.**
- La pendiente de esa recta, según vimos en la página anterior, viene dada por:

$$\frac{(lc_2 - lc_1) eq}{v} = b \quad (I-31)$$

Es decir, tiene el mismo valor que, cuando en el trabajo anterior (1) consideramos el compuesto  $c_1 a_2$  completamente no disociado. De manera que todo lo expresado entonces sobre las características de esta pendiente, puede aplicarse ahora, siempre que estemos alejados del punto equivalente.

## 2) Variación de la conductancia específica después del punto equivalente.

Una vez alcanzado el punto equivalente, toda incorporación de solución valorada sólo dará lugar a un aumento de iones en la solución cuya conductancia se mide, siempre que no tenga lugar ninguna otra reacción como podría ser, por ejemplo, la formación de un complejo.

Este aumento en la concentración de los iones dará lugar a un aumento en la conductancia específica de esa solución. Para calcular esta conductancia específica debemos tener en cuenta también los iones provenientes de la disociación del compuesto  $c_1 a_1$ .

Al aumentar la concentración del ion  $a_2$  necesariamente disminuirá la concentración del ion  $c_1$  a los efectos de mantener la constancia del producto iónico o producto de solubilidad según sea.

La concentración del ion  $a_2$  será igual a la suma de las concentraciones de los iones provenientes de la disociación del compuesto  $c_1 a_2$  y del exceso de ion incorporado después del punto equivalente. Sabemos que la concentración de este ion proveniente de la disociación del compuesto  $c_1 a_2$  es muy pequeña y alcanza su valor máximo cuando estamos en el punto equivalente:

$$(a_2) = \sqrt{k (c_1 a_2)} \quad (17)$$

Igual que anteriormente, a los efectos del cálculo, vamos a tomar como constante este valor máximo y lo sumaremos a la concentración  $(a_2)$  de los iones en exceso.

La participación del anión  $a_2$  en la conductancia específica de la solución a valorar vendrá dada entonces por:

$$\kappa a_2 = [\eta' - \eta + \sqrt{k (c_1 a_2)} \times 10^{-3}] l a_2 \quad (18)$$

Sustituyendo por su igual en (12) (trabajo anterior) tenemos:

$$\kappa a_2 = \left[ \frac{\text{eq} \cdot n}{v} - \eta + \sqrt{k (c_1 a_2)} \times 10^{-3} \right] l a_2 \quad (19)$$

De manera similar a la que empleamos para calcular la participación del anión  $a_2$  cuando se trataba de la conductancia específica antes del punto equivalente, podemos ahora calcular la participación del catión  $c_1$ . De esta manera, llegamos a la expresión:

$$\kappa c_1 = \frac{10^{-6} k (c_1 a_2) \times l c_1}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2)} - \eta + \frac{\text{eq}}{v} n} \quad (20)$$

Sabemos también que la conductancia específica de la solución vendrá dada por la suma de las participaciones correspondientes a cada uno de los iones presentes, o sea:

$$\kappa = \kappa a_1 + \kappa c_1 + \kappa a_2 + \kappa c_2 \quad (\text{I-7})$$

Sustituyendo por sus iguales, tenemos:

$$x = \eta la_1 + \left[ \frac{eq}{v} n - \eta + \sqrt{k (c_1 a_2) \times 10^{-3}} \right] la_2 +$$

$$\frac{eq lc_2}{v} n + \frac{k (c_1 a_2) 10^{-6} \times lc_1}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2) - \eta + \frac{eq}{v} n}}$$
(21)

y sacando los factores comunes:

$$x = \eta la_1 + [10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2) - \eta}] la_2 +$$

$$\frac{(lc_2 + la_2) eq}{v} n + \frac{10^{-6} k (c_1 a_2) \cdot lc_1}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2) - \eta + \frac{eq}{v} n}}$$
(22)

En esta ecuación vamos a representar:

$$\frac{(lc_2 + la_2) eq}{v} = b$$
(I-36)

$$\eta la_1 + [10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2) - \eta}] la_2 = a$$
(23)

Podemos escribir la (22) como sigue:

$$x = a + b n + \frac{10^{-6} k (c_1 a_2) lc_1}{10^{-3} \sqrt{k (c_1 a_2) - \eta + \frac{eq}{v}}}$$
(24)

Como vemos estamos frente a una ecuación similar a la (14) y por lo tanto todas las consideraciones hechas sobre ésta corresponden a la (24).

3) Características del ángulo que forman entre sí las rectas del diagrama de valoración.

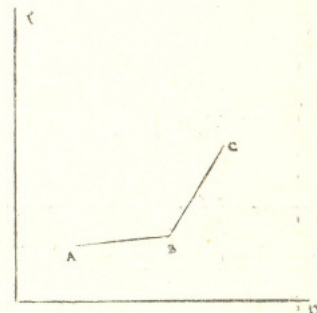
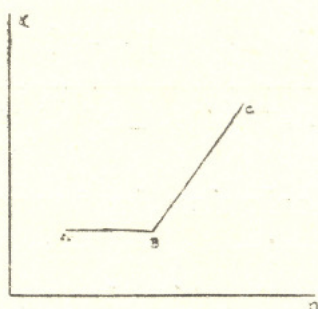
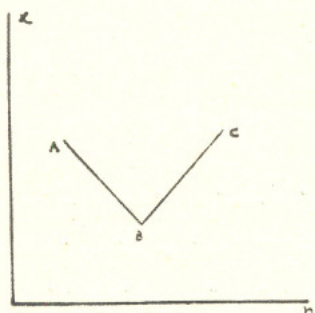
Anteriormente nos hemos referido por separado a las características de las rectas que se obtienen antes y después del punto equivalente. Nos vamos a referir ahora al ángulo comprendido entre ellas.

Las características de este ángulo tienen gran importancia al determinar experimentalmente el punto equivalente cuando se emplean con ese fin las medidas de la conductancia eléctrica.

Es evidente que, cuanto más agudo sea ese ángulo más precisa será la determinación gráfica correspondiente.

Los valores de estos ángulos se podrán calcular conociendo las pendientes de las rectas citadas, como sigue:

Sea cualquiera de los tres casos siguientes:



La pendiente de la recta A-B vendrá dada, según ya vimos, por

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(lc_2 - lc_1) eq}{v} \quad (\text{I-31}) \quad (25)$$

y la pendiente de la recta B-C por:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{(lc_2 + la_2) eq}{v} \quad (\text{I-36}) \quad (26)$$

Para simplificar los cálculos vamos a representar

$$\frac{eq}{v} = D \quad (27)$$

Sustituyendo tenemos:

$$\operatorname{tg} \alpha = D (lc_2 - lc_1) \quad (28)$$

$$\operatorname{tg} \beta = D (lc_2 + la_2) \quad (29)$$

Un teorema de trigonometría dice

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta}{1 + \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta} \quad (30)$$

reemplazando  $\operatorname{tg} \alpha$  y  $\operatorname{tg} \beta$  por sus iguales en (28) y (29)

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{1 + D^2 (lc_2 - lc_1) (lc_2 + la_2)}{D (lc_2 - lc_1) - D (lc_2 + la_2)} \quad (31)$$

o también

$$\operatorname{tg} \gamma = -D \frac{lc_1 + lc_2}{1 + D^2 (lc_2 - lc_1) (lc_2 + la_2)} \quad (32)$$

expresión que nos permite calcular la tangente del ángulo formado por las rectas A-B y B-C, teniendo en cuenta las movibilidades de los iones que toman parte en la reacción, la concentración de la solución valorada y el volumen de la toma de ensayo. Todos estos valores pueden ser conocidos antes de efectuar una valoración y por lo tanto nos permitirán orientarnos en lo relativo a la elección de los más apropiados con el fin de obtener el ángulo  $\gamma$  más agudo posible.

Con el mismo objeto, es decir, calcular  $\operatorname{tg} \gamma$ , Dutoit y Duboux (2) emplean la siguiente expresión:

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{-(a + d) m}{m^2 + (c - a) (c + d)} \quad (33)$$

donde a, c y d tienen el mismo significado que nuestros  $lc_1$ ,  $lc_2$  y  $la_2$ ; m representa el volumen de solución valorada necesario para alcanzar el punto equivalente.

Como se ve, la ecuación propuesta por Dutoit y Duboux es de aplicación restringida dado que, además de obligar a conocer de an-

temano el gasto de solución valorada, no muestra claramente la influencia de la concentración de ésta y del volumen de la toma de ensayo.

### Consideraciones sobre la expresión que hemos deducido.

Estudiando la expresión (32) podemos comprobar que:

- El ángulo  $\gamma$  es independiente de  $la_1$  o sea que es independiente de la calidad de los iones que estando presentes en la solución a valorar, no toman parte de la reacción.
- El ángulo  $\gamma$  es tanto más chico cuanto más grande es  $la_2$ , es decir, cuanto mayor sea la movilidad del ion de la solución valorada que formará el compuesto poco disociado.
- El ángulo  $\gamma$  será tanto menor cuanto mayor sea la concentración de la solución valorada. En sentido contrario, influye el volumen de la toma de ensayo.
- Considerando constantes todos los demás factores, el ángulo  $\gamma$  será mínimo cuando  $lc_2$ , o sea el ion de la solución valorada que no toma parte en la reacción, tenga un valor de:

$$lc_2 = \frac{lc_1 - la_2}{2}$$

En efecto, efectuando las operaciones indicadas en (32)

$$\operatorname{tg} \gamma = -D \frac{lc_1 + la_2}{1 + D^2 [l^2c_2 + lc_2 (la_2 - lc_1) - lc_1 \cdot la_2]} \quad (34)$$

Sustituyendo  $lc_2 = x$  tenemos:

$$\operatorname{tg} \gamma = -D \frac{lc_1 + la_2}{1 + D^2 [x^2 + x (la_2 - lc_1) - lc_1 \cdot la_2]} \quad (35)$$

y derivando  $\operatorname{tg} \gamma$  con respecto a  $x$ ,

$$\frac{d \operatorname{tg} \gamma}{d x} = \frac{(lc_1 + la_2) D^2 (2x + la_2 - lc_1)}{1 + D^2 [x^2 + x (la_2 - lc_1) - lc_1 \cdot la_2]^2} \quad (36)$$

Esta se hace cero cuando

$$2x + la_2 - lc_1 = 0$$

y de aquí:

$$x = \frac{lc_1 - la_2}{2} = lc_2$$

Sin necesidad de hallar la derivada segunda, se puede ver en (36) que en esas condiciones  $\gamma$  es mínimo.

- Queda demostrado entonces que, todo cambio en el valor de  $lc_2$  que lo aleje de la semidiferencia entre las movilidades de los iones que forman el compuesto poco disociado, se traducirá en un aumento del valor de  $\gamma$ .
- En el caso particular de las reacciones de precipitación, como las movilidades de los iones que precipitan son muy cercanas entre sí, tendremos siempre

$$lc_2 > \frac{lc_1 - la_2}{2}$$

Por lo tanto, nos convendrá elegir un valor lo más chico posible para  $lc_2$ . Es decir, la movilidad del ion presente en la solución valorada y que no precipita, convendrá que sea lo menor posible.

Como ejemplo, citaremos lo siguiente:

Para valorar 20.0 ml. de solución 0.001 N de  $AgNO_3$  vamos a emplear

- |     |                              |               |
|-----|------------------------------|---------------|
| 1º) | Solución 0.02 N de KCl ..... | $lc_2 = 63.6$ |
| 2º) | Solución 0.02 N de HCl ..... | $lc_2 = 315$  |

De acuerdo a lo que acabamos de expresar, el ángulo  $\gamma$  que forma el diagrama de valoración, en el primer caso será menor que en el segundo caso.

#### 4) Características del diagrama de valoración.

- Por todo lo que acabamos de expresar, es evidente que el diagrama de valoración constará de dos trazos rectos que se unen entre sí mediante un trazo curvo.

- Esta curva será tanto más pronunciada cuanto mayor sea el valor de  $k (c_1 a_2)$  y más diluida la solución a valorar.
- Esta influencia nociva carece de significado en las siguientes condiciones:

Concentración de la solución a valorar	$k (c_1 a_2)$ debe ser menor que:
0.1 N	$2 \times 10^{-5}$
0.01 N	$2 \times 10^{-7}$
0.001 N	$2 \times 10^{-9}$

- En las partes alejadas del punto equivalente, el diagrama presenta dos trazos rectos, uno antes y otro después del punto citado. Las pendientes respectivas se calculan con las mismas expresiones deducidas anteriormente cuando se consideró al compuesto  $c_1 a_2$  completamente no disociado, es decir, con las expresiones (I-31) y (I-36).
- Las características del ángulo comprendido entre las prolongaciones de ambos trazos rectos se podrán determinar entonces mediante las expresiones (32) y (36). Y las consideraciones hechas en su oportunidad es innecesario repetirlas ahora.
- Con respecto a los diagramas correspondientes a reacciones de neutralización entre electrolitos fuertes, cabe hacer notar que si bien, siempre van a presentar un mínimo, éste va a estar ligeramente desplazado del punto equivalente debido a la distinta movilidad de los iones que forman el compuesto no disociado —en este caso el  $H^+$  y el  $OH^-$ —.

Treadwell (3) ha encontrado que ese mínimo corresponde a

$$[H^+] = 0.79 \times 10^{-7}$$

o sea a un

$$pH = 7.1$$

- Como se ve, este desplazamiento carece de significación y se puede admitir sin cometer ningún error apreciable que, la abscisa del punto en que se cortan las rectas nos da el volumen de solución valorada necesario para alcanzar el punto equivalente.



Esta conclusión puede generalizarse a todas las demás reacciones entre electrolitos fuertes porque en ellas los iones que forman el compuesto poco disociado tienen movibilidades más cercanas entre sí que las del  $H^+$  y el  $OH^-$ .

### INFLUENCIA DE LA DILUCION DURANTE LA VALORACION

En todo lo que precede hemos supuesto que el volumen de la solución a valorar no cambia a través de toda la valoración. Esto es totalmente imposible en la práctica. De manera que el aumento de volumen que tiene lugar como consecuencia del agregado de la solución valorada deberá ser tenido en cuenta porque produce una dilución de la solución primitiva.

Para calcular entonces la conductancia verdadera se ha propuesto la siguiente expresión:

$$\kappa \text{ verdadero} = \kappa \text{ calculado} \frac{v}{v + n}$$

en la que:

$\kappa$  verdadero: Conductancia específica teniendo en cuenta la dilución.

$\kappa$  calculado: Conductancia específica calculada sin tener en cuenta la dilución.

v: Volumen de la toma de ensayo.

n: Volumen de solución valorada incorporado.

La influencia de este término  $\frac{v}{v + n}$  se traduce en la aparición de un trazo curvo tanto más acentuado cuanto mayor sea el valor de n con respecto a v.

A los efectos de contrarrestar esta influencia es necesario entonces hacer que n sea lo más chico posible frente a v. Esta tendencia a disminuir n tiene un límite. En efecto, si se reduce mucho el valor de n, los errores relativos que cometen al leer sus valores en la bureta pueden ser aún mayores que los causados por la dilución de la toma de ensayo.

Por esta razón, generalmente se aconseja usar una solución valorada cuya normalidad esté comprendida entre 20 y 50 veces la normalidad de la solución a valorar.

## OTROS FACTORES A TENER EN CUENTA

### A) Temperatura.

Un aumento en la temperatura provoca siempre un aumento de la movilidad y por consiguiente de la conductancia equivalente. Por otra parte, esta es una característica de los conductores electrolíticos en general.

Se sabe que un aumento en la temperatura produce una disminución de la viscosidad del medio, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de los iones, puesto que encuentran menos resistencia mecánica en su desplazamiento. Este fenómeno se cumple y se comprueba experimentalmente con comodidad cuando se trata de soluciones diluidas, sobre todo.

En el cuadro I se encuentran los valores de la movilidad de algunos iones y sus correspondientes coeficientes térmicos (4).\*

Haciendo uso de los valores de este cuadro, podrá calcularse la movilidad iónica a una temperatura no muy alejada de 18° C, aplicando la expresión siguiente:

$$L_{ot} = L_{o 18^{\circ}} \left[ 1 + \frac{1}{L} \left( \frac{dL}{dt} \right) (t - 18) \right]$$

Efectuando los cálculos correspondientes se puede ver que el cambio de 18° C en la temperatura produce un cambio aproximado al 2 — 2,5 % en la movilidad. Y resulta interesante destacar que éste es también el valor aproximado de la variación porcentual de la viscosidad de las soluciones acuosas diluidas.

Resumiendo tenemos que, las modificaciones en la temperatura se pueden traducir en una variación apreciable de la conductancia de un electrolito. Es imprescindible evitar su influencia.

\* Por razones tipográficas, la movilidad iónica será representada por L.

## Cuadro I

MOVILIDAD IONICA A DILUCION INFINITA A 18° C  
Y LOS COEFICIENTES TERMICOS CORRESPONDIENTES

Ion	L	$\frac{1}{L} \left[ \frac{dL}{dt} \right]_{18^\circ}$	Ion	L	$\frac{1}{L} \left[ \frac{dL}{dt} \right]_{18^\circ}$
Li	33.0	0.0265	ClO <sub>3</sub>	54.9	0.0215
Na	43.2	0.0244	IO <sub>3</sub>	33.8	0.0234
K	64.3	0.0217	NO <sub>3</sub>	61.7	0.0205
Rb	67.6	0.0214	H	315.2	0.0157
Cs	67.5	0.0212	OH	173.8	0.0180
NH <sub>4</sub>	64.5	0.0222	½ Zn	45.6	0.0251
T <sub>1</sub>	65.5	0.0215	½ Mg	45.0	0.0256
Ag	53.9	0.0229	½ Ba	55.0	0.0238
Cl	65.3	0.0216	½ Pb	61.0	0.0243
Br	67.4	0.0215	½ SO <sub>4</sub>	68.0	0.0227
I	66.3	0.0213	½ CO <sub>3</sub>	70.0	0.0270

## B) Viscosidad. Presión. Frecuencia.

Son factores de menor importancia. De ellos el que reviste mayor interés es la variación que pueda producirse en la viscosidad de la solución. En efecto, Walden (5) ha demostrado que la conductancia equivalente a dilución infinita varía en razón inversa a la viscosidad del medio. Lo mismo sucede con las movilidades iónicas. Sin embargo, para que la modificación de la viscosidad ejerza una influencia apreciable, tiene que alcanzar a modificarse un 5 ó 10 % de su valor inicial. Variaciones de este orden no tienen lugar durante los procesos hidrovolumétricos corrientes, por lo tanto no tomaremos en cuenta estos hechos.

La presión (6), la frecuencia y el voltaje (7, 8), sólo manifiestan su acción sobre la conductancia, cuando alcanzan valores muy elevados, no utilizados en la práctica.

De manera que de todos los factores experimentales, el que deberá tenerse en cuenta, por su influencia sobre la conductancia, será la temperatura. Generalmente se soluciona el problema tratando de operar a temperatura constante.

## FACTORES QUE DEPENDEN DE LA REACCION QUE SE PRODUCE

Hay ciertos factores distintos de los que hemos estudiado, que pueden afectar en forma indirecta la conductancia de una solución. Estos factores guardan íntima relación con las características del compuesto poco ionizado que se forma en la reacción que caracteriza el proceso hidrovolumétrico y adquieren su mayor importancia cuando la reacción da lugar a la formación de un precipitado poco soluble.

Entre los más importantes, destacaremos los siguientes:

### A) **Carácter adsorbente del precipitado.**

Como se sabe, la mayor parte de los precipitados muy poco solubles adsorben con mayor o menor intensidad los iones presentes en la solución madre. En otro trabajo (9) hemos estudiado lo que tiene relación con este fenómeno y hacíamos notar que esa adsorción, si bien era más intensa respecto de los iones semejantes a los que integran la red cristalina del precipitado, también se ejercía sobre los iones extraños que estuviesen presentes.

La acción adsorbente de los precipitados depende a su vez de otros factores, tales como: la temperatura, la agitación, la manera de incorporar la solución valorada, la naturaleza de los iones presentes, la acidez del medio y la presencia de disolventes orgánicos, pero en general se traduce en una disminución irregular de la concentración iónica que afecta a su vez en forma irregular la conductancia de la solución a valorar.

Dado que los iones polivalentes, en especial los trivalentes, son los más perturbadores, se tratará de evitar su presencia o de lo contrario proceder en condiciones apropiadas para anular su influencia. Con este fin se puede acidular el medio o agregar alcohol.

Según hemos expresado, el fenómeno de la adsorción modifica en forma irregular la conductancia específica de la solución, haciendo notar también su influencia en los diagramas de valoración.

En estos casos el diagrama presenta trazos quebrados que nos llaman por si mismo la atención sobre esa irregularidad cuando ignoramos de antemano la propiedad adsorbente del precipitado.

En general los precipitados que se forman con lentitud, permanecen en forma coloidal durante la mayor parte de la valoración y

floculan bruscamente en las cercanías del punto equivalente, son muy adsorbentes. En particular molestan los hidróxidos de los metales pesados y los ferrocianuros.

De cualquier manera, las características del diagrama de valoración pueden decidir en definitiva sobre la posibilidad o imposibilidad de cumplir satisfactoriamente la dosificación que se efectúa.

Es así como se comprueba que la dosificación de cloruros y bromuros se cumple con éxito empleando  $\text{AgNO}_3$  o acetato de plata, sobre todo cuando las soluciones a valorar son más bien diluidas.

#### B) Lentitud en la formación de precipitados y su carácter coloidal.

En muchos casos la formación del precipitado es tan lenta que la conductancia se va modificando con lentitud y demora cierto tiempo en alcanzar un valor constante. Por ejemplo,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ .

La ignorancia de este hecho nos lleva a obtener resultados completamente erróneos. El defecto se corrige dejando pasar un tiempo suficiente antes de determinar la conductancia específica.

El carácter coloidal perturba sobre todo porque favorece los fenómenos de adsorción y porque al flocular en masa el precipitado arrastra mecánicamente muchos de los iones presentes, produciendo a veces, un error notable.

La presencia de ciertos disolventes orgánicos tales como el alcohol o la acetona, disminuyen los efectos perturbadores citados, lo mismo que trabajar a temperaturas elevadas.

### CONCLUSIONES DE INTERES PARA EL TRABAJO EXPERIMENTAL

Del estudio teórico de las expresiones que hemos deducido anteriormente, se pueden sacar ciertas conclusiones generales que, resumidas convenientemente pueden resultar de mucho interés para el desarrollo de las determinaciones experimentales.

Vamos a destacar las siguientes observaciones para su aplicación a las hidrovolumetrías que se basan en reacciones entre electrolitos fuertes:

- 1) Se operará con un volumen de solución a valorar que oscile entre 50 y 100 ml. para las determinaciones corrientes y de 250 a 500 ml. cuando se desee mucha exactitud en los resultados.
- 2) La concentración de la solución valorada será de 20 a 50 veces más concentrada que la solución a valorar. Si es necesario hay que diluir esta última.
- 3) La determinación del punto equivalente será tanto más sensible, cuanto más móvil sea el ion de la solución valorada que tomando parte en la reacción va a formar un compuesto poco ionizado o insoluble.
- 4) El otro ion de la solución valorada, que no toma parte activa en la reacción conviene, en particular para las reacciones de precipitación, que sea lo menos móvil posible.
- 5) Se tratará de operar con iones que precipiten formando compuestos poco adsorbentes. En caso contrario, se partirá de soluciones más bien diluidas y la valoración se llevará a cabo en medio hidroalcohólico y ácido preferentemente.
- 6) En todos los casos se tomarán especialmente en cuenta, a los efectos de la determinación gráfica del punto equivalente, los valores de la conductancia específica que correspondan a incorporaciones de solución valorada sensiblemente alejadas del citado punto equivalente.

### Referencias bibliográficas

- (1) **Cano Marotta, C. R.:** "Contribución al estudio de la determinación conductimétrica del punto equivalente en hidrovolumetrías entre electrólitos fuertes", 1ª parte. Publicado en esta misma revista.
- (2) **Dutoit, P. et Duboux, M.:** "L'analyse des vins par volumetrie Chimie-Physique". Paris.
- (3) **Treadwell, W. D.:** Helv. Chim. Acta 1, 97 (1918).
- (4) **Getman and Daniels:** "Outlines of theoretical Chemistry", pág. 372 (1937). John Wiley Son. N. Y.
- (5) **Mac Innes, D.:** "The principles of Electrochemistry", pág. 360 (1937). Reinhold Publish Co. N. Y.
- (6) **Adams, L. H. and Hall, R. E.:** J. Phys. Chem., 35, 2145 (1931).
- (7) **Ibid:** J. Am. Chem. Soc., 58, 2616 (1936).
- (8) **Ibid, Ibid, 58, 2613 (1936).**
- (9) **Cano Marotta, C. R.:** "Ph". Rev. Asoc. Est. Quím., 2, 25 (1949), Montevideo.