

17

Titulaciones Conductométricas

17-1 Conductancia

Cuando los ácidos fuertes, las bases fuertes y la mayoría de las sales se disuelven en un volumen relativamente grande de agua, se disocian prácticamente en forma completa en iones. Estos iones son capaces de transportar electricidad y a ellos se debe que las soluciones sean buenas conductoras de la corriente eléctrica. La *conductancia* de una solución es el recíproco de su resistencia eléctrica y se expresa en *ohms recíprocos* (ohms^{-1}) o *mhos*.

La *conductancia específica* de una solución es la conductancia de un cubo de la misma de un centímetro por lado. La conductancia específica a 25°C del HCl 0.100 N es de 0.0394 ohms^{-1} . La conductancia específica del HCl 0.0100 N es de 0.00401 ohms^{-1} .

La *conductancia equivalente* de una solución es la que contiene el peso equivalente gramo de electrólito disuelto, entre electrodos con una separación de un centímetro. Por tanto, es numéricamente igual al producto de la conductancia específica de la solución por el número de mililitros que contiene un peso equivalente gramo del electrólito.

$$\text{Conductancia equivalente} = \frac{1\,000 \times \text{conductancia específica}}{\text{normalidad}}$$

La conductancia equivalente del HCl 0.100 N es de $0.0394 \times 10,000 = 394\text{ ohms}^{-1}$; la conductancia equivalente del HCl 0.0100 N es de $0.00401 \times 100,000 = 401\text{ ohms}^{-1}$. A medida que una solución está más diluida, su conductancia equivalente aumenta ligeramente debido al hecho de que los efectos interiónicos de los electrólitos se disminuyen en soluciones más diluidas, lo cual produce el efecto aparente de aumento del grado de ionización de la sustancia disuelta.

Por extrapolación es posible determinar la conductancia equivalente de una solución a dilución infinita. Para el HCl a 25°C el valor es 426.1 ohms^{-1} . Ésta es la conductancia teórica que daría una solución "perfecta" que contenga 36.46 g de HCl entre electrodos con una separación de 1 cm .

17-2 Movilidad de los iones

Diferentes clases de iones tienen velocidades distintas, de tal manera que cuando pasa una corriente a través de una solución, los iones que se mueven con más rapidez transportan una cantidad relativamente mayor de corriente. En el caso del HCl muy diluido, los iones de hidrógeno, que se mueven mucho más rápido que los iones de cloro, transportan aproximadamente el 82% de la corriente, mientras que los iones de cloro transportan sólo alrededor del 18%. La *movilidad* de un ion es la conductancia equivalente de ese ion y la conductancia equivalente de un electrólito es igual que la suma de las movilidades de sus iones. Así, la conductancia equivalente del HCl a 25°C a dilución infinita ($= 426.1$) es igual que la movilidad de los iones de hidrógeno ($= 349.8$) más la movilidad de los iones de cloro ($= 76.3$) a la misma temperatura. Si en una solución hay varios tipos de electrólitos presentes, todos los iones contribuyen a la conductancia de la solución. Las movilidades se incrementan aproximadamente en un 2% por cada 1°C de incremento en la temperatura.

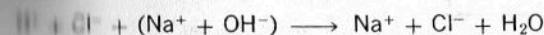
En la Tabla 4 se muestran las conductancias equivalentes, o movilidades, a 25°C , de algunos iones comunes a dilución infinita. A partir de ellas pueden calcularse las conductancias equivalentes de los electrólitos correspondientes a dilución infinita.

Tabla 4 Conductancias iónicas equivalentes (movilidades) a 25°C (Promediadas de varias fuentes)

H ⁺	349.8	Cl ⁻	76.3
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.4
Na ⁺	61.9	I ⁻	76.8
Li ⁺	349.8	OH ⁻	198.0
Ag ⁺	73.4	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	40.9
Ca ²⁺	38.7	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	79.8
Mg ²⁺	53.1	ClO ₄ ⁻	68.0
Al ³⁺	63.6	NO ₃ ⁻	71.4
Fe ³⁺	59.5	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74.0
Fe ²⁺	73.0	$\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	101.0
Co ²⁺	54.0	$\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110.5
Zn ²⁺	68.0	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	70.0

17-3 Titulaciones acidimétricas conductométricas

Considérese la titulación de una solución diluida de HCl con una solución de NaOH:



Al principio de la titulación, la solución de HCl tiene un valor de conductancia alto, debido sobre todo a la extremadamente alta movilidad de los iones de hidrógeno.

A medida que se agrega el NaOH, la concentración de los iones de hidrógeno disminuye y aunque los iones de hidrógeno son reemplazados por iones de sodio, la movilidad de estos últimos es mucho menor; así, la conductancia de la solución disminuye rápidamente. En el punto de equivalencia, la solución contiene sólo NaCl y la conductancia se encuentra en su mínimo, de tal manera que mediante adiciones mayores de NaCl los iones hidroxilo, con su gran movilidad, proporcionan una conductancia cada vez mayor a la solución. Si la titulación se realiza bajo condiciones constantes de temperatura, etc., y el volumen de la titulación se grafica en función de la conductancia, se obtendrá una curva como la que se observa en la línea ABC de la figura 11.

En esta figura, la parte de la conductancia producida por cada ion presente en la solución se indica como una función de la cantidad de titulante agregado. Al principio, la conductancia total se debe a los iones de hidrógeno y de cloro; en el punto de equivalencia, la conductancia se debe solamente a los iones de sodio y de cloro. En el punto en que se agregan dos equivalentes de la base, la conductancia se debe a los iones de cloro, a los de sodio y a los hidroxilos.

A partir de las movilidades de los iones incluidos, se pueden calcular curvas ideales de titulación aplicables a soluciones perfectas. Así, en la titulación de una solución muy diluida que contenga un peso equivalente gramo en peso de HCl, con una solución relativamente concentrada de hidróxido de sodio (como para no producir un cambio apreciable en el volumen total de la solución que se está titulado), la conductancia de la solución original es de $349.8 \text{ (H}^+) + 76.3 \text{ (Cl}^-) = 426.1 \text{ ohms}^{-1}$. En el punto de equivalencia, la solución contiene solamente NaCl y su conductancia es $50.1 \text{ (Na}^+) + 76.3 \text{ (Cl}^-) = 126.4 \text{ ohms}^{-1}$. Un exceso de un peso equivalente gramo de NaOH en la solución resultante daría una conductancia de $50.1 \text{ (Na}^+) + 76.3 \text{ (Cl}^-) + 50.1 \text{ (Na}^+) + 198.0 \text{ (OH}^-) = 375.5 \text{ ohms}^{-1}$. Graficando estos valores de conductancia contra los

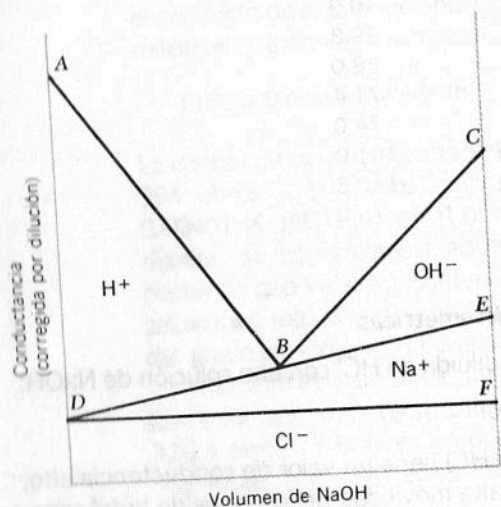


Fig. 11 Titulación conductométrica del HCl diluido con NaOH.

volúmenes relativos correspondientes de NaOH, se obtiene una curva de titulación como la que se ve en la línea ABC de la figura. El punto de equivalencia es la intersección de dos líneas rectas.

En una titulación real de este tipo, las líneas aparecerán ligeramente curvas debido (1) a la variación de temperatura originada, por lo menos en parte por el calor de neutralización; (2) al incremento en el volumen de la solución por el reactivo agregado y (3) a los efectos interiónicos, como la hidrólisis. Los iones extraños en la solución pueden distorsionar la curva ligeramente, aunque el efecto general es aumentar la conductancia total en una cantidad constante. A pesar de esto, la inflexión es marcada y generalmente es suficiente con tres o cuatro lecturas a cada lado del punto de equilibrio para determinar el punto de intersección y, consecuentemente, la lectura en la bureta en el punto de equivalencia.

La titulación de un ácido débil como el ácido acético con una base fuerte como el hidróxido de sodio, se muestra en la curva AA de la figura 12. Aquí, como antes, una pequeña cantidad de NaOH originará una disminución en la conductividad, pero, puesto que la concentración de iones hidrógeno en el ácido acético es pequeña, la conductancia de la solución aumenta pronto debido a la formación de iones sodio y iones acetato, estos últimos estabilizando la solución y, consecuentemente, reduciendo la concentración de los iones de hidrógeno que son de gran movilidad. En este caso, los valores de conductancia siguen muy de cerca a los valores del acetato de sodio formado. Más allá del punto de equivalencia, la adición de iones de hidroxilo hacen aumentar la pendiente de la curva de titulación, pero no originan una inflexión severa en ella. Por otra parte, si se utiliza una solución

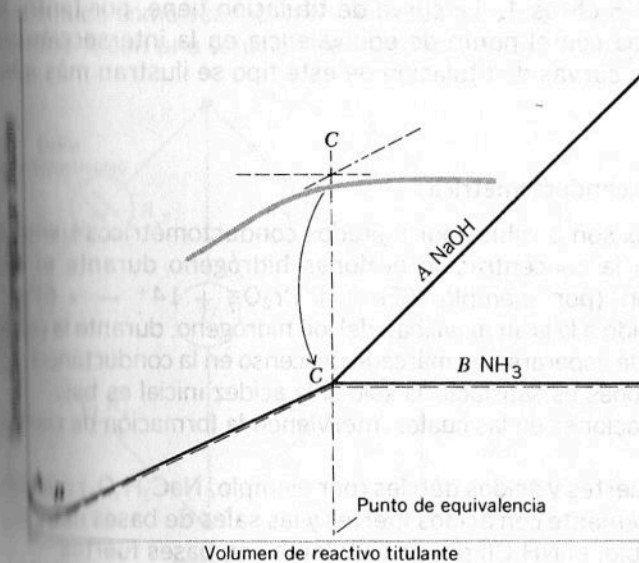


Fig. 12 Titulación conductométrica del HC₂H₃O₂ 0.01 N. Curva A: con NaOH. Curva B: con NH₃.

de NH₃ para titular ácido acético, se obtendrá una curva BB con una inflexión mayor en el punto de equivalencia, ya que el exceso de NH₄OH por su ligero grado de ionización, especialmente por ser regulado por los iones de amoníaco presentes, tiene poco efecto en la conductancia de la solución. En una titulación real de este tipo, ambas partes de la curva de conductancia no se juntan exactamente en un punto por efectos de hidrólisis, pero el punto de equivalencia puede determinarse prolongando las partes rectas de la gráfica de titulación hasta su intersección. (Véase el punto C de la Fig. 12.)

La titulación de una mezcla de un ácido fuerte y un ácido débil con una base estándar a menudo puede realizarse conductométricamente y la cantidad de cada ácido puede determinarse a partir de la gráfica (véase el problema 17-6). En la titulación de ciertos ácidos dibásicos se obtiene un tipo similar de curva de titulación (véase el problema 17-18).

17-4 Titulaciones conductométricas por precipitación

Muchas titulaciones por precipitación también son posibles por métodos conductométricos. Considérese, por ejemplo, una solución muy diluida que contiene un peso equivalente gramo de sulfato de sodio y que se va a titular con una solución concentrada de sulfato de bario. La conductancia teórica de la solución original es $50.1 (\text{Na}^+) + 79.8 (\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 129.9 \text{ ohms}^{-1}$. En el punto de equivalencia la conductancia es $50.1 (\text{Na}^+) + 40.9 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-) = 91.0 \text{ ohms}^{-1}$. Si se agrega un exceso de un peso equivalente gramo de acetato de bario, la conductancia de la solución es $50.1 (\text{Na}^+) + 40.9 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-) + 63.6 (\text{Ba}^{++}) + 40.9 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-) = 195.5 \text{ ohms}^{-1}$. La curva de titulación tiene, por tanto, la forma de una V aplastada con el punto de equivalencia en la intersección de dos líneas rectas. Ciertas curvas de titulación de este tipo se ilustran más adelante, en los problemas.

17-5 Otras titulaciones conductométricas

Ciertas titulaciones redox son posibles por métodos conductométricos siempre que haya un cambio en la concentración de iones hidrógeno durante el desarrollo de la titulación (por ejemplo, $6\text{Fe}^{++} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$). Debido a la gran movilidad del ion hidrógeno, durante la parte inicial de la titulación puede esperarse un marcado descenso en la conductancia. La precisión de tales titulaciones es satisfactoria sólo si la acidez inicial es baja.

Son posibles las titulaciones en las cuales intervienen la formación de ciertos iones complejos.

Las sales de bases fuertes y ácidos débiles (por ejemplo, NaC₂H₃O₂) pueden titularse conductométricamente con ácidos fuertes y las sales de bases débiles y ácidos fuertes (por ejemplo, el NH₄Cl) pueden titularse con bases fuertes.

Las curvas de titulación de alguno de estos tipos se ilustran en los siguientes problemas.

17-6 Aparato para la titulación conductométrica

En el diagrama de la figura 13 se indica un arreglo común del tipo del puente de Wheatstone para la determinación de la conductancia de una solución, en donde D es normalmente un detector de corriente cero, R_x es la celda de conductividad y R₃ es una fuente de corriente alterna normalmente operada a 60 o a 1 000 cps.

Cuando se miden valores de conductancia relativa en una titulación, en general el puente se balancea utilizando la resistencia ajustable y los controles de capacitancia C₃ y R₁, respectivamente. Después se registran los cambios en los valores de R, que se requieren para lograr el balance después de cada adición del titulante.

Puesto que en una titulación ordinaria no interesan los valores reales de conductancia, sino sólo en los cambios relativos en conductividad, como un medio para establecer la curva de titulación, sólo es necesario graficar el volumen de solución titulante contra los valores de conductancia relativa tal como se obtienen de las lecturas del puente. A diferencia de la gráfica potenciométrica, las curvas de titulación conductométricas son líneas rectas o casi rectas y, por tanto, pueden definirse normalmente con unas cuantas lecturas volumétricas a cada lado del punto de equivalencia. Para obtener valores exactos y para que las líneas sean rectas o casi rectas, es importante mantener la temperatura de la solución tan constante como sea posible y también es necesario teóricamente que el volumen de la solución permanezca constante durante la titulación. Para titulaciones ordinarias, esta última condición se cumple en forma suficientemente aproximada si el volumen total de reactivo no excede en 1 ó 2% de la solución titulada. Por tanto, el reactivo debe ser tan concentrado y la solución tan diluida como sea factible. Un caso típico es la titulación de una solución 0.01 a 0.001 N con una solución de reactivo 1 N. Si el volumen de reactivo excede en

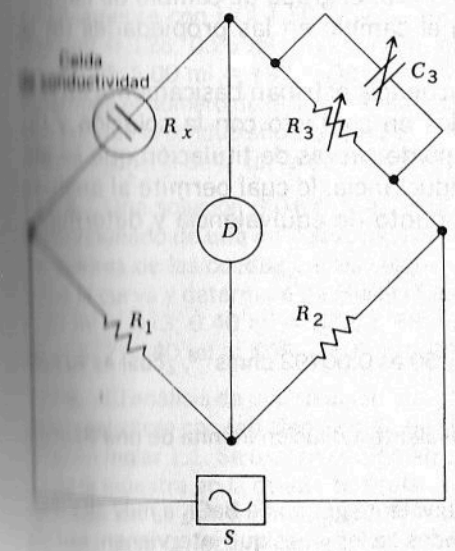


Fig. 13 Diagrama esquemático de un aparato de titulación conductométrica.

1 ó 2% el de la solución que se está titulando, la conductancia medida debe corregirse por el efecto de dilución, por medio de una ecuación tal como

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{real}} = \frac{(V + v)}{V} \left(\frac{1}{R}\right)_{\text{observado}}$$

en donde V es el volumen inicial y v es el volumen de titulante que se ha agregado hasta ese punto en la titulación.

17-7 Titulaciones con alta frecuencia

Los métodos conductométricos analizados dependen de las movilidades iónicas. A altas frecuencias, en el intervalo de los megaciclos, el ion deja de tener tiempo suficiente para moverse dentro del periodo de medio ciclo. Sin embargo, el campo eléctrico impreso originará que una molécula o ion se polarice a medida que los electrones son atraídos a un electrodo y los núcleos al otro electrodo. Si la molécula tiene un dipolo, el carácter dipolar producirá una polarización adicional. Para el muy corto periodo durante el cual se está estableciendo la polarización, una corriente fluirá como resultado tanto de los efectos de conductancia como de los de polarización.

Para mediciones de alta frecuencia se consideran las propiedades capacitivas, mientras que en los métodos conductométricos (baja frecuencia) se miden las propiedades resistivas. Se han diseñado varios tipos de dispositivos de alta frecuencia. Una unidad disponible en el comercio coloca la muestra entre dos placas de un capacitor el cual forma parte de un circuito de resonancia. Si el material entre las dos placas cambia, por ejemplo de aire a agua, se destruirá la condición de resonancia. Después se agregan o se quitan capacitores de precisión para restaurar la condición de resonancia; el grado de cambio de capacitancia está directamente relacionado con el cambio en las propiedades de la solución en la celda.

Las ventajas de las técnicas de alta frecuencia estriban básicamente en dos áreas: (1) no es necesario tener electrodos en contacto con la solución y (2) pueden usarse solventes no acuosos. El tipo de curvas de titulación que se obtienen es similar a los encontrados en conductancia, lo cual permite al analista obtener varios puntos a ambos lados del punto de equivalencia y determinar éste gráficamente.

PROBLEMAS

- *17-1. Si la conductancia específica del HCl $N/50$ es $0.00792 \text{ ohms}^{-1}$, ¿cuál es su conductancia equivalente?
- *17-2. A 25°C , ¿cuál es la conductancia equivalente a dilución infinita de una solución de Ag_2SO_4 ?
- *17-3. Una solución que contiene un peso equivalente gramo de BaCl_2 a muy alta dilución se titula a 25°C con LiSO_4 . De las movilidades de los iones que intervienen, calcule

la conductancia de la solución (a) al inicio de la titulación, (b) en el punto de equivalencia y (c) en el punto en donde se ha agregado un total de 2.00 equivalente gramo de LiSO_4 . Registre estos valores para mostrar la gráfica de titulación. Haga cálculos similares y grafique para la titulación de BaCl_2 con Na_2SO_4 .

*17-4. Una solución muy diluida de NaOH se titula conductométricamente con HCl 1.00 N . Se obtuvieron las siguientes lecturas en el puente, que representan las conductancias relativas en los puntos indicados durante la titulación: 0.00 ml = 3.15; 1.00 ml = 2.60; 2.00 ml = 2.04; 3.00 ml = 1.40; 4.00 ml = 1.97; 5.00 ml = 2.86; 6.00 ml = 3.66. Haga la curva de titulación y de ella determine el número de gramos de NaOH presentes en la solución.

*17-5. Una solución aproximada $N/100$ en acetato de sodio se titula conductométricamente con HCl 1.00 N . De los siguientes valores de titulación, que muestran las conductancias relativas, trace la curva y calcule el número de gramos de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ presentes en la solución. (Sugerencia: prolongue las partes casi rectas de la curva hasta encontrar su intersección.) 0.00 ml = 218; 4.00 ml = 230; 8.00 ml = 243; 9.00 ml = 247; 10.00 ml = 256; 11.00 ml = 269; 12.00 ml = 285; 14.00 ml = 323; 17.00 ml = 380. Demuéstrese, a partir de las movilidades y grados relativos de ionización, por qué es de esperarse esta forma de curva.

*17-6. Una muestra de vinagre ha sido adulterada con HCl . Se titula con NH_4OH 0.500 N y se obtienen las siguientes lecturas en el puente, que representan las conductancias relativas con las lecturas de bureta indicadas: 0.00 ml = 2.87; 1.00 ml = 2.50; 2.00 ml = 2.10; 2.50 ml = 1.90; 3.00 ml = 1.70; 3.10 ml = 1.66; 3.20 ml = 1.70; 3.50 ml = 1.76; 4.00 ml = 2.00; 4.20 ml = 2.10; 4.50 ml = 2.15; 5.00 ml = 2.15; 6.00 ml = 2.14; 7.00 ml = 2.16; 8.00 ml = 2.18. Calcule el número de g (a) de HCl y (b) de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ en la muestra. (Sugerencia: encuentre el punto de neutralización del HCl prolongando los lados casi rectos de la parte en forma de U de la gráfica hasta encontrar su intersección.)

*17-7. Una solución diluida contiene cierta base monoácida débil. Se titula conductométricamente con HCl 1.50 N , y se obtienen las siguientes lecturas de conductancia: 0.00 ml = 128; 0.25 ml = 121; 0.50 ml = 116; 0.75 ml = 118; 2.00 ml = 139; 4.00 ml = 173; 5.00 ml = 197; 6.00 ml = 227; 8.00 ml = 288. (a) Grafique estos valores y determine el número de miliequivalentes de base presentes en la solución original. (b) Explique por qué la conductancia decrece durante la primera parte de la titulación. (c) ¿Cuál sería la forma general de la curva de titulación si se usara $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1.50 N en vez del HCl ?

*17-8. Una solución 0.0400 N en H_2SO_4 que contiene KI se tituló con KMnO_4 1.10 N proporcionado de una microbureta. De los siguientes resultados que se obtuvieron para los valores de las conductancias relativas correspondientes a las lecturas de la bureta, trace la curva y determine de ella el número de g de KI presentes en la solución original: 0.20 ml = 943; 0.40 ml = 872; 0.60 ml = 803; 0.80 ml = 737; 1.00 ml = 670; 1.20 ml = 622; 1.40 ml = 608; 1.60 ml = 609; 1.80 ml = 610; 2.40 ml = 614.

*17-9. El análisis de una solución que contiene iones amonio como único catión cargado debe realizarse con tetrafenilborato de sodio como titulante. Se forma un precipitado de relación molar 1:1. Se usa un oscilómetro como dispositivo de detección. Se colocan 50.0 ml de la muestra en la celda y se titulan con tetrafenilborato de sodio $2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$. En la titulación se obtienen los siguientes datos. Los pares de valores enlistados muestran en cada caso la lectura correspondiente al volumen total usado en la titulación: 0.00