



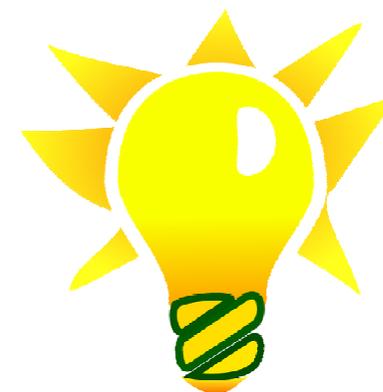
Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



# EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA

## Práctica laboratorio:

**“Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación: cinética de la hidrólisis del acetato de etilo”**



*Autor desconocido. Public Domain.  
<http://pixabay.com/es/icono-luz-bombilla-tema-apps-idea-28020/>*

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física

# PRÁCTICA LABORATORIO: “Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación: cinética de la hidrólisis del acetato de etilo”

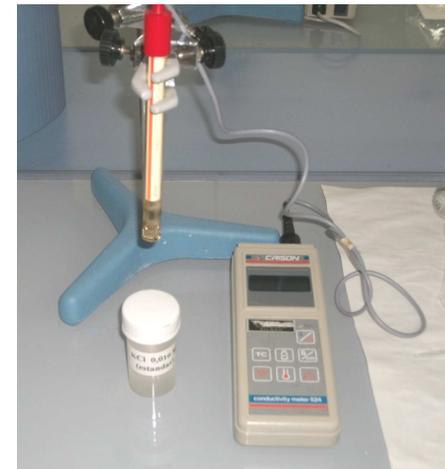
---

## OBJETIVO:

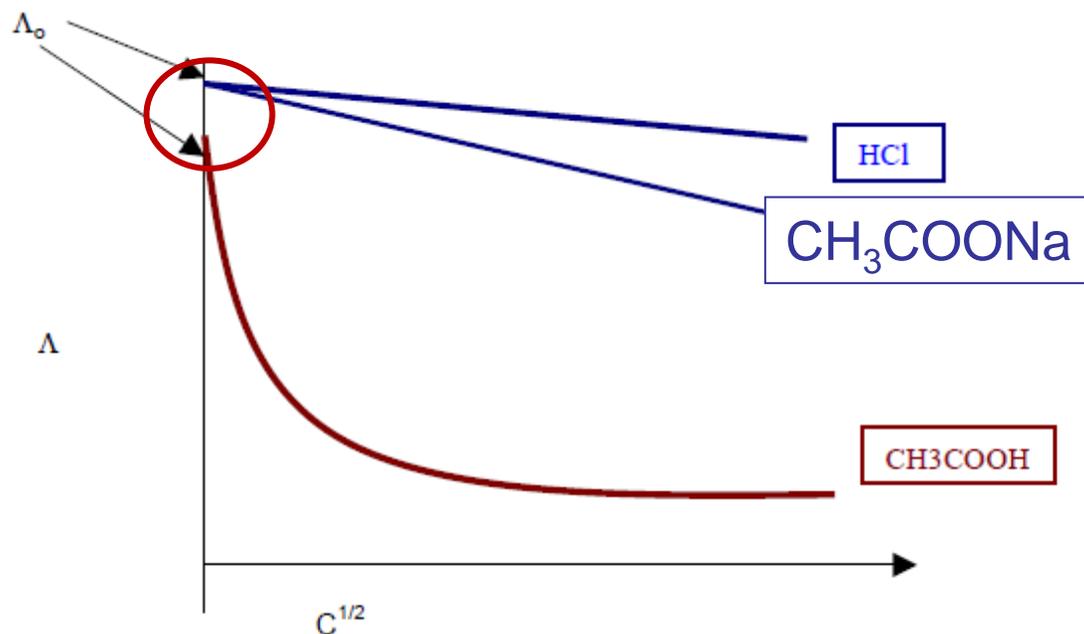
- A) Estudio de la **conductividad de electrolitos fuertes y débiles**. Determinación de **conductividad molar límite**.
- B) Estudio mediante conductimetría de la **cinética de una reacción química**.

## MEDIDA EXPERIMENTAL:

Determinación de la **conductividad de disoluciones** de electrolitos mediante un conductímetro.



**A) Estudio de la conductividad de electrolitos fuertes y débiles.  
Determinación de conductividad molar límite.**



Ley de la migración independiente de iones de Kohlrausch

$\Lambda^0 \text{ CH}_3\text{COOH}$

CH<sub>3</sub>COOH

CH<sub>3</sub>COONa

Determinar  $\Lambda^0$  para todos ellos

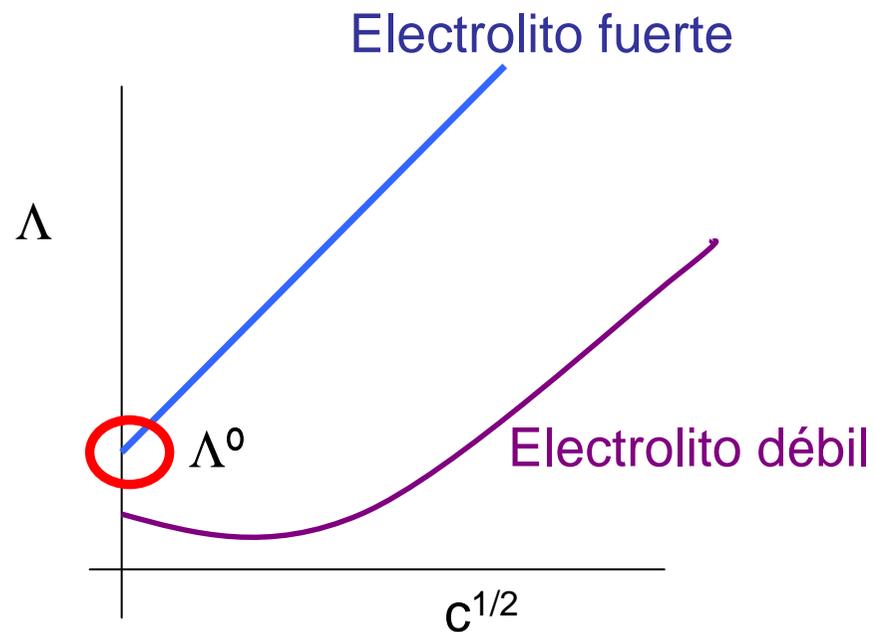
*Débiles*

*Fuertes*

HCl

NaCl

Análisis de la dependencia de la conductividad y  $c^{1/2}$  para:



$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{M}$$

**Electrolitos fuertes**

$$\Lambda = \Lambda^0 - A \cdot M^{1/2}$$

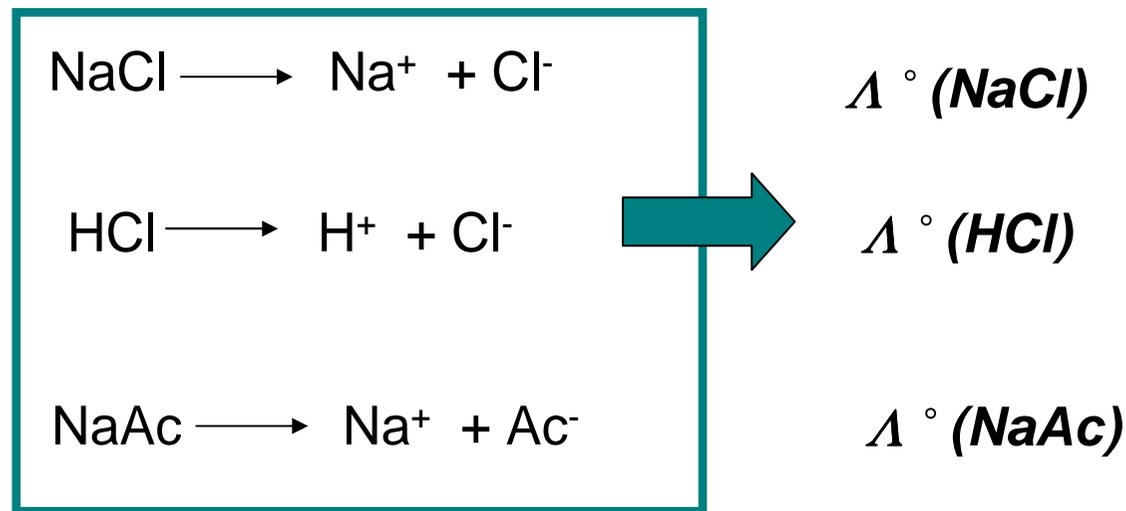
$\Lambda^0$  Conductividad molar límite

Electrolito débil:  $\Lambda^\circ$  ?

Ley de la migración independiente de iones  
(Kohlrausch):

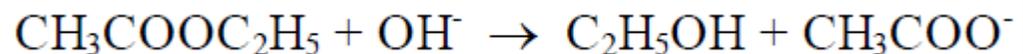
$$\Lambda^\circ = \lambda^{0+} + \lambda^{0-}$$

$\Lambda^{0+}$  y  $\Lambda^{0-}$  son los valores de  $\Lambda^\circ$  que se obtienen a partir de determinaciones con electrolitos fuertes.



Electrolitos fuertes

## B) Estudio mediante conductimetría de la cinética de una reacción química



- A una temperatura dada la **conductividad del ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$**  es menor que la del ion  $\text{OH}^-$
- A medida que avanza la reacción **se consume  $\text{OH}^-$  y disminuye la conductancia de la solución** (o aumenta su resistencia). Esta resistencia se mide a través del tiempo con un conductímetro.
- Se verifica que es una **cinética de primer orden** para cada reactivo y se calcula la constante de velocidad  $k$ .

$$\frac{\left(\frac{1}{R}\right)_t - \left(\frac{1}{R}\right)_o}{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_t} = [\text{EtAc}]_o k t$$

Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación:  
cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

---

$$v = - \frac{d[\text{CH}_3\text{COOEt}]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOEt}]^1 [\text{NaOH}]^1$$

Si  $[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = [\text{NaOH}]_0 \rightarrow v = - \frac{d[\text{CH}_3\text{COOEt}]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOEt}]^2$

*REACCIONES DE ORDEN 2*

$$v = k [A]^2$$

$$\int \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int k dt \rightarrow | -(-1/[A]) | = k | t |$$



$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación:  
cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

---

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOEt}]} - \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0} = kt$$

¿Relación entre  $\Lambda$  y concentración?

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

Generalmente la *conductividad molar* se expresa en ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ). Como la conductividad,  $\kappa$  se expresa en ( $\text{S cm}^{-1}$ ) y la concentración en ( $\text{mol L}^{-1}$ ) se introduce un factor de corrección para hacer compatibles las unidades.

La ecuación para  $\Lambda_m$  que se deberá usar en la práctica es:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa (\text{S cm}^{-1})}{c (\text{mol L}^{-1})} = \frac{\kappa (\text{S cm}^{-1}) \text{ dm}^3}{c \text{ mol}} = \frac{\kappa (\text{S cm}^{-1})}{c \text{ mol}} \text{ dm}^3 \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{dm}^3}$$

$$\Lambda_m = 1000 \frac{\kappa}{c} (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$$

$$R = \rho \text{ cte}_{\text{célula}}$$

Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación:  
cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

$$\Lambda_m = 1000 \frac{\kappa}{c} (\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1})$$

$$\rho = 1/\kappa$$

$$R = \rho \text{cte}_{\text{célula}}$$

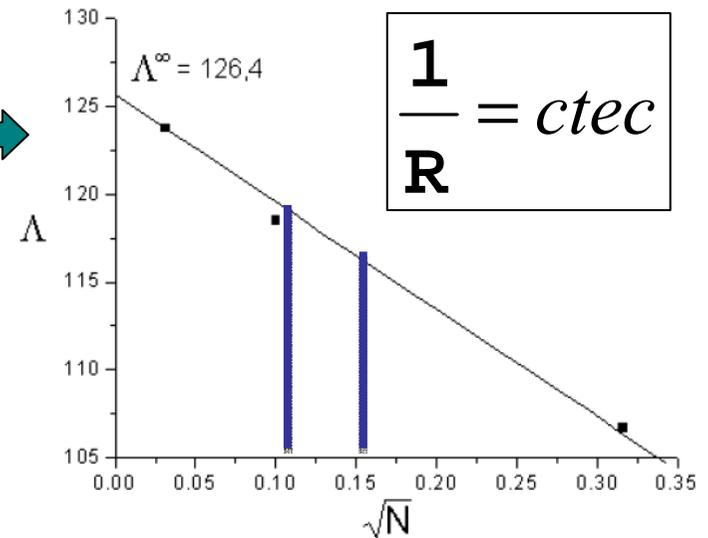
$$\frac{1}{R} = \frac{\Lambda}{1000 \text{cte}_{\text{célula}}} c$$



Existirá una dependencia entre  $c$  y  $\Lambda$  del tipo

Se trabaja en un intervalo de  $c$  muy pequeño  
y se considera  $\Lambda$  como constante

$$\frac{1}{R} = \frac{\Lambda_A}{1000 \text{cte}_{\text{célula}}} c_A = \text{cte}_A c_A$$



Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación:  
cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

Tiempo	Conductividad debida a	
0	NaOH	$\left(\frac{1}{R}\right)_0 = cte[NaOH]_0 = cte[CH_3COOEt]_0$
t	NaOH y CH <sub>3</sub> COONa	$\left(\frac{1}{R}\right)_t = cte[CH_3COOEt]_t + cte'([CH_3COOEt]_0 - [CH_3COOEt]_t)$
∞	CH <sub>3</sub> COONa	$\left(\frac{1}{R}\right)_\infty = cte[CH_3COOEt]_0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Tiempo 0} \\ \text{Tiempo } \infty \end{array} \right\} \Rightarrow [CH_3COOEt]_0 = \frac{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_0}{cte' - cte}$$

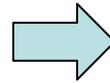
$$\left. \begin{array}{l} \text{Tiempo t} \end{array} \right\} \Rightarrow [CH_3COOEt]_t = \frac{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_t}{cte' - cte}$$

Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación:  
cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

---

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOEt}]} - \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0} = k t$$

$$[\text{CH}_3\text{COOEt}]_0 = \frac{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_0}{cte' - cte}$$
$$[\text{CH}_3\text{COOEt}]_t = \frac{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_t}{cte' - cte}$$



$$\frac{\left(\frac{1}{R}\right)_t - \left(\frac{1}{R}\right)_0}{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_t} = [\text{EtAc}]_0 k t$$

## FUNDAMENTO PRÁCTICO

### MATERIALES

1 erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>  
5 matraces aforados de 100 cm<sup>3</sup>  
1 pipeta de 10cm<sup>3</sup>  
1 pipeta de 5cm<sup>3</sup>  
3 vasos de precipitados de 100 cm<sup>3</sup>  
1 vaso de precipitado de 250 cm<sup>3</sup>  
1 bureta  
1 varilla de vidrio  
1 pipetas Pasteur  
1 conductímetro  
1 cronómetro

### SUSTANCIAS

Ácido acético (0,1 M)  
Ácido clorhídrico (0,1 M)  
Cloruro sódico (0,1 M)  
Acetato de etilo (0,3 M)  
Acetato sódico (s)  
Hidróxido sódico (s)  
Hidrógeno ftalato potásico (s)  
Fenofaleína  
Cloruro potásico (0,01M estándar)

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### A

---

**SERIE 1** A partir de la disolución 0,1 M preparar 100 cm<sup>3</sup> de las siguientes disoluciones de :

- C<sub>1</sub>**: 20 cm<sup>3</sup> de C<sub>0</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>2</sub>**: 10 cm<sup>3</sup> de C<sub>0</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>3</sub>**: 5 cm<sup>3</sup> de C<sub>0</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>4</sub>**: 10 cm<sup>3</sup> de C<sub>1</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>5</sub>**: 5 cm<sup>3</sup> de C<sub>1</sub> en 100 cm<sup>3</sup>

GRUPO A: HCl

GRUPO B: NaCl

GRUPO C: CH<sub>3</sub>COONa

**SERIE 2** A partir de la disolución 0,1 M de CH<sub>3</sub>COONa preparar 100 cm<sup>3</sup> de las siguientes disoluciones de :

*¿Es un electrolito fuerte o débil?*

- C<sub>1</sub>**: 50 cm<sup>3</sup> de C<sub>0</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>2</sub>**: 10 cm<sup>3</sup> de C<sub>0</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>3</sub>**: 5 cm<sup>3</sup> de C<sub>0</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>4</sub>**: 10 cm<sup>3</sup> de C<sub>2</sub> en 100 cm<sup>3</sup>
- C<sub>5</sub>**: 5 cm<sup>3</sup> de C<sub>2</sub> en 100 cm<sup>3</sup>

## Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación: cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

---

- Empleando la disolución estándar de KCl, determinar la constante de la célula
- Medir la conductividad del agua empleada en la preparación de las disoluciones
- Medir la conductividad de cada una de las disoluciones

### SERIE 1

Dis	R-1(dis) ( $\Omega^{-1}$ )
C <sub>1</sub>	
C <sub>2</sub>	
C <sub>3</sub>	
C <sub>4</sub>	
C <sub>5</sub>	

### SERIE 2

Dis.	R-1(dis) ( $\Omega^{-1}$ )
C <sub>1</sub>	
C <sub>2</sub>	
C <sub>3</sub>	
C <sub>4</sub>	
C <sub>5</sub>	

**AVISO:** Asegurarse que la célula de conductividad este limpia antes de hacer una medida. Para ello lavar con agua hasta que la conductividad sea constante. Secar el electrodo antes de medir. Al realizar las medidas de una misma serie no limpiar el electrodo y medir de la más diluída a la más concentrada.

**B**

*Se utilizan concentraciones iniciales iguales de las acetato de etilo e hidróxido sódico.*

- Se prepara una disolución de NaOH 0.02M por dilución de una solución madre (M=0.1) previamente valorada.
- Se prepara la solución de acetato de etilo por pesada.
- Se pipetea 50 ml de la solución de acetato de etilo en un erlenmeyer, se agregan 50 ml de la solución de NaOH medido con pipeta.
- En el instante del agregado de la segunda solución, se pone en marcha un cronómetro y se lee el tiempo de mezclado ( $t_0$ ) y se mezclan bien.
- Se realizan las siguientes lecturas del conductímetro (L) cada dos minutos ( $t'$ ) hasta los 40 minutos aproximadamente.

**Para determinar la conductividad inicial:**

se diluyen 25 ml de la solución de NaOH 0.02M utilizada en la experiencia a 25 ml con agua de conductividad.

$$\left( \frac{1}{R} \right)_0$$

**Para determinar la conductividad final:**

a) se mide la conductividad de la solución reaccionante al día siguiente.

b) se prepara una disolución de acetato sódico de concentración correspondiente a la reacción total y se mide su conductividad.

$$\left( \frac{1}{R} \right)_\infty$$

$$\frac{\left( \frac{1}{R} \right)_t - \left( \frac{1}{R} \right)_0}{\left( \frac{1}{R} \right)_\infty - \left( \frac{1}{R} \right)_t} = [\text{EtAc}]_0 k t$$

## TRATAMIENTO DE DATOS

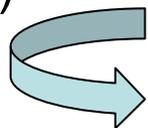
A

### Conductividad serie 1

Electrolito:

Constante de la célula =

$R^{-1}(\text{H}_2\text{O}) =$



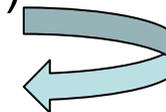
$$K (\text{electrolito}) = k(\text{disolución}) - k(\text{agua})$$

### Conductividad serie 2 (ácido acético)

Electrolito:

Constante de la célula =

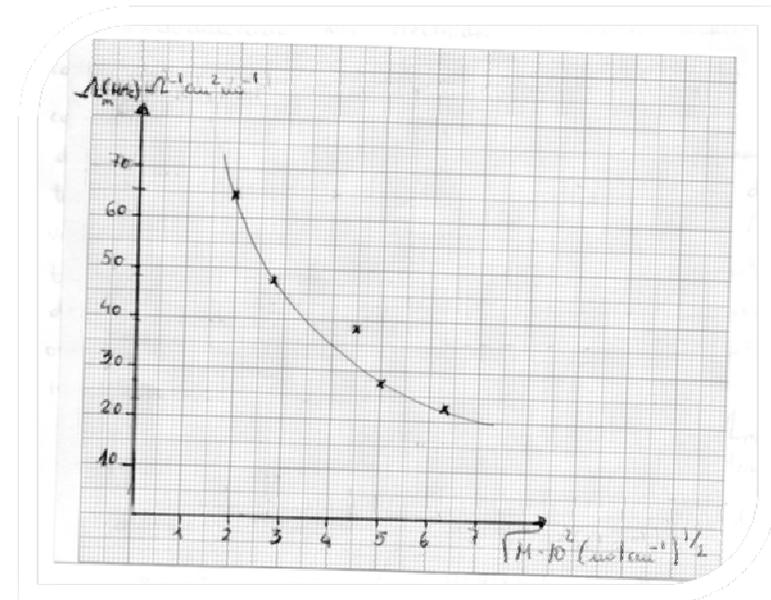
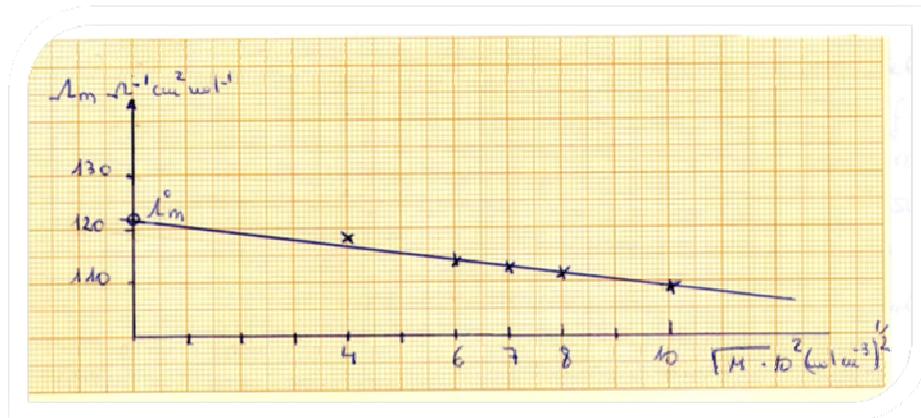
$R^{-1}(\text{H}_2\text{O}) =$



Dis	[ ] (M)	$R^{-1}(\text{dis})$ ( $\Omega^{-1}$ )	$k(\text{dis})$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$k$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$M^{1/2}$
$C_1$						
$C_2$						
$C_3$						
$C_4$						
$C_5$						

Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación:  
cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

- Calcula la conductividad molar de cada una de las disoluciones
- Representar  $\Lambda^{-1}$  (L) vs  $M^{1/2}$



- Determinar la conductividad molar límite del electrolito fuerte
- Determinar la conductividad molar límite del electrolito débil:

$$\Lambda^{\circ}(\text{NaAz}) + \Lambda^{\circ}(\text{HCl}) - \Lambda^{\circ}(\text{NaCl})$$

# Propiedades eléctricas de las disoluciones de electrolitos. Aplicación: cinética de la hidrólisis del acetato de etilo

**B**

$$\frac{\left(\frac{1}{R}\right)_t - \left(\frac{1}{R}\right)_o}{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_t} = [\text{EtAc}]_o k t$$

$$k = \frac{\text{pendiente}}{[\text{EtAc}]_o} (M^{-1} \text{ min}^{-1})$$

$$\frac{\left(\frac{1}{R}\right)_t - \left(\frac{1}{R}\right)_o}{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_t}$$

