

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**Relaciones Empíricas entre Conductividad equivalente
y Concentración Nominal en algunas Soluciones de
Electrolitos Uni - Univalentes en Bifenildiamina**

ISABEL CARRERO GOMEZ

1 9 6 9



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**Relaciones Empíricas entre Conductividad equivalente
y Concentración Nominal en algunas Soluciones de
Electrolitos Uni - Univalentes en Etilendiamina**

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
ISABEL CARRERO GOMEZ

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

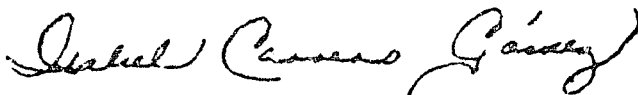
PRESIDENTE Prof: ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ
VOCAL Prof.: GUADALUPE ALONSO VIVEROS
SECRETARIO Prof.: ROSA MARTHA GONZALEZ MUÑOZ
1er. SUPLENTE: ANTONIO REYES CHUMACERO
2do. SUPLENTE: SUSANA FLORES ALMAZAN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

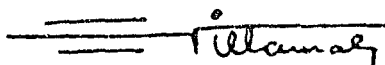
NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

ISABEL CARRERO GOMEZ



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

I.Q. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ



A mis padres:

Se. Gustavo Gómez Aguilar

Se. María Gómez de Gómez

con mi cariño y agradecimiento

A mis Maestros

A mis hermanos:

Gustavo
Carlos
Fernando
Manuel
Zorhino

INDICE

	Pág.
1.- Introducción.	1
2.- Generalidades.	3
3.- Conductividad Eléctrica.	7
4.- Determinación de la Conductividad Eléctrica.	14
5.- Solventes.	19
6.- Parte Experimental.	21
7.- Conclusiones.	28
8.- Bibliografía.	29

INTRODUCCION

Considerando las propiedades del agua como solvente de sustancias de estructuras y composiciones variadas, se tuvo la idea de que el agua era única en cuanto a sus características como solvente. De manera especial cuando se trataba de compuestos iónicos.

El comprobar que además del agua existen otras sustancias que pueden actuar como solventes ha desarrollado el concepto de disolución en Química.

En los últimos años, los solventes no acuosos han adquirido gran importancia y es de interés estudiar el comportamiento de compuestos como solventes, no solo por su capacidad de disolver, sino por la actividad que las sustancias disueltas presentan en tales solventes.

Por este motivo, el trabajo consistió en la determinación de la conductividad eléctrica de soluciones de diferente molaridad de Nitrato de Sodio y Sulfocianuro de Sodio en Etilendiamina. Con los -

resultados obtenidos se construyó una gráfica que llevó a una ecuación-empírica.

GENERALIDADES

En los principios de la historia de la electricidad se vió que las sustancias sólidas se pueden dividir en dos clases: conductores de la electricidad y no conductores.

Cuando Volta estudió la conducción de la electricidad - por los líquidos, se investigaron los productos de descomposición del --- agua. Se descubrió que la mayoría de los líquidos a diferencia de los sólidos se descomponen al paso de la corriente eléctrica y tan pronto - como cesa el paso de corriente, cesa la descomposición, indicando así- lo antes mencionado.

La descomposición no es general, los líquidos que sufren descomposición fueron llamados "electrolitos" por Faraday, quien también bautizó los polos; al electrodo conectado con el polo positivo de la ba- tería lo denominó "ánodo" y al electrodo conectado con el polo nega- tivo, "cátodo".

Desde aquel tiempo se observó que son las disoluciones -

de ácidos, bases y sales las sustancias que sufren descomposición por el paso de la corriente eléctrica.

El hecho peculiar de que la descomposición en la electrolisis tenga efecto únicamente en los electrodos y no en la masa de la disolución, fue explicado por Grotthuss primeramente en 1805. Supuso que el paso de la corriente y los cambios químicos por ella producidos, son debidos a las descomposiciones y recombinaciones sucesivas de las partículas de la sustancia disuelta.

Esta teoría fue refutada por el hecho de que la Ley de Ohm dice: "La intensidad de corriente que atraviesa un circuito es proporcional a la f.e.m. aplicada (E)". Siendo la relación E/I , la resistencia R , se aplica a las soluciones de electrolitos y por lo tanto, toda la energía eléctrica se usa para vencer la resistencia de la disolución y no en disociar las sustancias.

Más tarde, Clausius en 1857 propuso que un electrolito en disolución estaba invariablemente disociado en iones y existía un equilibrio entre los iones y el electrolito no disociado.

Se supone que en un instante dado, solo existe una minúscula proporción de iones libres. Estos, están cargados, por tanto se -- trasladarán hacia los electrodos de carga opuesta y de ahí se descargarán y liberarán como los productos ordinarios de la electrolisis. Esta teoría era satisfactoria, pero no había una expresión cuantitativa que la expresase. Esta fue dada por Arrhenius.

Se ha estudiado que las sales metálicas dan resultados -- anómalos en las determinaciones de presión osmótica y que por ello -- Van't Hoff introdujo el factor "i" en la expresión:

$$PV = i RT$$

Para compensar estas anomalías, Arrhenius indicó que podían explicarse si se supone que la sustancia disuelta está parcialmente disociada en átomos o grupos llamados iones, cargados eléctricamente, apoyado en el hecho de que las sustancias que dan resultados anómalos son todas electrolitos.

De acuerdo con la teoría de la disociación de Arrhenius, debemos suponer que inmediatamente que se disuelve en agua una sal -- metálica, se disocia por lo menos parcialmente en sus iones, que que --

dan libres y en movimiento desordenado en el líquido.

Cuando se aplica la f.e.m. los iones son atraídos hacia los electrodos de signo opuesto y cuando llegan se descargan y aparecen al menos instantáneamente en su carácter elemental.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Hay dos tipos de conducción eléctrica: conducción metálica, como por ejemplo en un alambre de cobre y conducción electrolítica como por ejemplo en una solución acuosa de sal.

En la conducción metálica, la electricidad es un flujo de electrones que va hacia el polo positivo terminal; en la conducción electrolítica, la electricidad es transportada en la solución por los iones. En la conducción metálica no hay cambio en las propiedades químicas del conductor, pero en la conducción electrolítica se pueden producir reacciones químicas en los electrodos y se transporta sustancia hacia ellos. Ambos tipos de conducción eléctrica incluyen la producción de mayor ó menor calor dependiendo de la resistencia eléctrica del sistema.

Las soluciones de electrolitos como resistencias eléctricas.

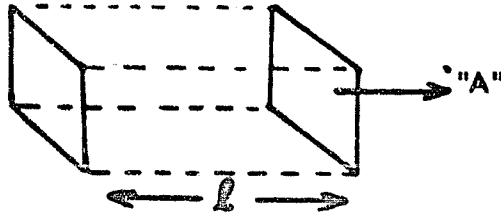
La resistencia R de una solución desde el punto de vista eléctrico, se puede considerar de forma semejante a los sistemas sólidos.

$$R = \rho \times l / A \quad \dots\dots\dots (1)$$

ρ = resistencia específica en cm.

l = longitud de la resistencia en cm.

A = sección transversal



En la misma forma la conductividad (recíproco de la resistencia), se define como:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{A}{l}$$

ó bien:

$$[\quad] = \frac{1}{\rho} \times \frac{A}{l} \quad \dots\dots\dots (2)$$

para que quede relacionado $[\quad]$ con las propiedades de la solución, debe considerarse una solución de un soluto en un solvente.

Definiendo K como conductividad específica, se relaciona con $[\quad]$, suponiendo que en (2) $A = 1 \text{ cm}^2$ y $l = 1 \text{ cm}$; entonces:

$$K = \frac{1}{\rho} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

si:

v = volumen equivalente (volumen de solución que contiene un equivalente de soluto medido en ml.)

y definiendo a Λ como conductividad equivalente; se relaciona con K según la expresión :

$$\Lambda = K \times v \text{ ohm}^{-1} \times \text{cm}^2 \times \text{eq.}^{-1} \dots\dots\dots (3)$$

Si tenemos que C es la concentración de la solución en eq./litro, entonces:

$$C = \frac{\text{eq.}}{\text{litro}} \quad \text{y} \quad \frac{C}{1000} = \frac{\text{eq.}}{\text{ml}}$$

como:

$$v = \frac{\text{ml}}{\text{eq}}$$

entonces:

$$v = \frac{1000}{C}$$

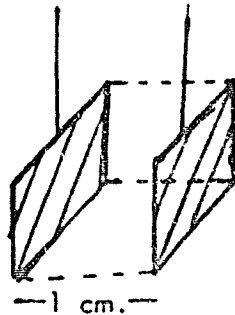
y en este caso:

$$\Lambda = \frac{K \times 1000}{C}$$

ó:

$$K = \frac{\wedge C}{1000} \dots\dots\dots (4)$$

Por otro lado, la celda para la determinación de la conductividad está formada por un par de placas de platino-platinadas que debe tener por medidas ideales: $l = 1 \text{ cm.}$ y $A = 1 \text{ cm}^2$ para que ρ sea el valor medido y el recíproco de este valor corresponda a la conductividad específica de la solución.



En la práctica no se construyen las celdas como la antes mencionada, sino las que se diseñan se relacionan con esta celda patrón por medio de una constante:

$$k = \frac{\text{conductividad específica real}}{\text{conductividad medida}}$$

que viene anotada en cada una de las celdas.

De este modo:

conductividad específica real = k x conductividad medida

ó sea:

$$K = k \times K_{\text{medida}} \dots \dots \dots (5)$$

con esto, la expresión (4) puede transformarse a:

$$\Lambda = \frac{k \times K_{\text{medida}} \times 1000}{C}$$

$$K_{\text{medida}} = \frac{\Lambda C}{1000 \times k}$$

si se define:

$$r = \frac{1}{K_{\text{medida}}}$$

entonces:

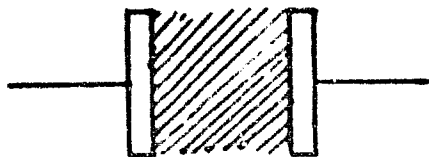
$$\frac{1}{r} = \frac{\Lambda C}{k \times 1000} \dots \dots \dots (6)$$

donde:

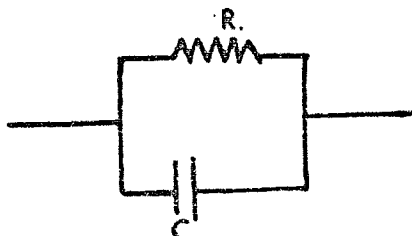
r = resistencia eléctrica medida en el instrumento respectivo y la celda en uso.

Es importante hacer notar que por la geometría de la celda en uso y por el hecho de que se trabaje con corriente alterna, ya que la corriente directa trae asociados problemas electrolíticos, la figu-

ra de la celda:



equivale electricamente a un circuito



en donde se unen los componentes de capacidad y resistencia de la celda, porque la diferencia de resistencia eléctrica entre los electrodos y la solución, en cierta medida, hacen que ésta haga las veces de un dieléctrico en el condensador, que está formado por las placas de platino o acero de los electrodos.

En consecuencia, se hace la determinación directa de impedancia Z , que es la oposición total al paso de corriente alterna en un circuito y se relaciona con R y C según:

$$Z = R \quad X_c / \sqrt{R^2 + X_c^2}$$

donde:

$$X_c = \frac{1}{2\pi f C}$$

donde:

f = frecuencia de la corriente alterna en Hertz

C = componente de la capacidad de la celda en Faradays

De lo antes expuesto se deduce que realmente:

$$K_m = \frac{1}{Z}$$

o sea:

$$K_{\text{medida}} = \frac{1}{Z} = \frac{\sqrt{R^2 + X_C^2}}{R X_C}$$

DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

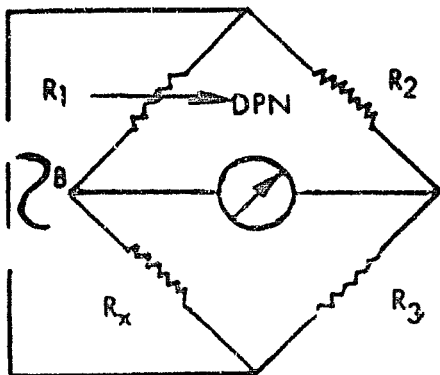
Instrumentos Usados.-

La determinación de la conductividad de una solución ó líquido es la medida de una resistencia ó impedancia.

Los instrumentos que se usan para este tipo de medida se basan en el puente de Wheatstone (Fig. 1) ya sea que se use corriente alterna ó directa.

Un ejemplo de una modificación al puente de Wheatstone que usa corriente alterna para evitar electólisis y polarización en la solución es el puente de Kohlraush (Fig. 2). Este puente elimina la -- reactancia inductiva en las ramas de la resistencia de balanceo usando un hilo sin enrollar, pero no tiene condensador que compense la impedancia producida por la geometría de la celda.

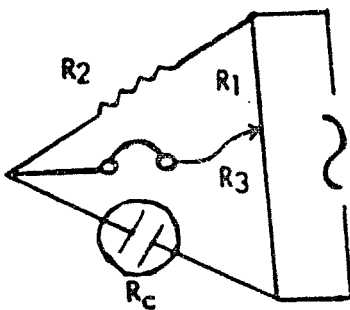
La figura (3) esquematiza un puente que compensa la impedancia de la celda y posee además un detector de punto nulo más --



Cuando el puente está en equilibrio:

$$R_x = R_1 \times R_3 / R_2$$

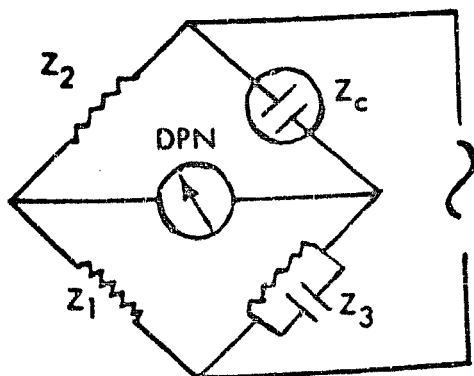
Fig. 1.



Cuando el puente está en equilibrio:

$$R_c = R_2 \times R_3 / R_1$$

Fig. 2



Cuando el puente está en equilibrio:

$$Z_c = Z_3 \times Z_2 / Z_1$$

Fig. 3

preciso que los audífonos que pueden ser sustituidos por un osciloscopio como lo muestra la figura (4), en que la señal es aplicada a los deflectores horizontales, ó por un microamperímetro con puente rectificador de onda completa (Fig. 5).

El equilibrio en estos puentes se logra cuando no pasa corriente de A a B ni de B a A, momento que es indicado por el detector de punto nulo (DPN) y que se logra por ajuste de balanceo de la resistencia variable.

Conductímetros a corriente directa.

Al mismo tiempo que surgieron los puentes para corriente alterna se desarrollaron los instrumentos para corriente directa (Fig. 3 y 4).

Con este fin los investigadores Furman y Taylor propusieron un circuito a corriente directa, que trabaja con un pñmetro para medir diferencias de conductividad en especial útiles en el análisis conductimétrico.

Actualmente existen los puentes líquidos que usan cede--

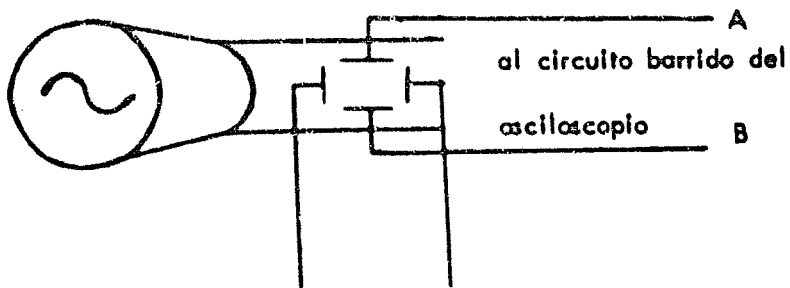


Fig. 4

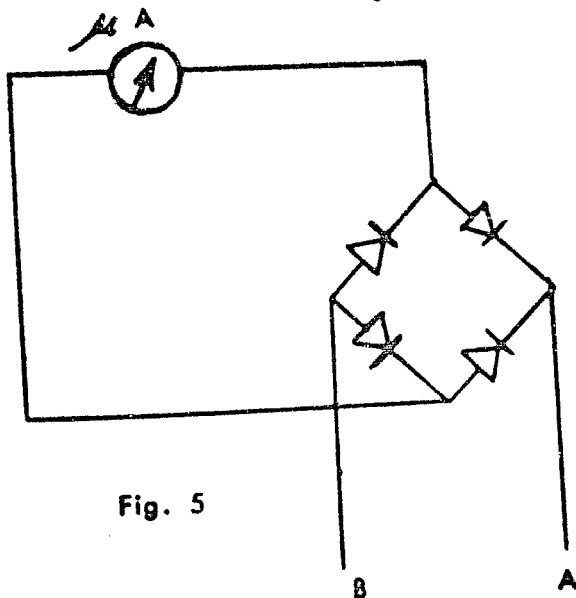


Fig. 5

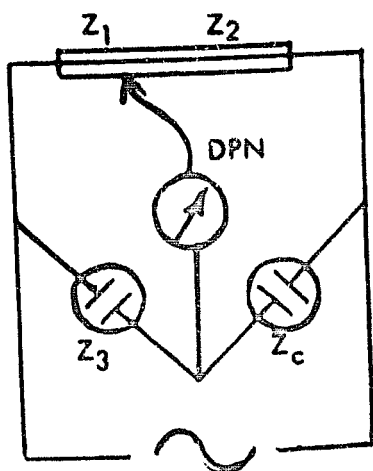


Fig. 6

Cuando el puente está en
equilibrio:

$$Z_c = Z_3 \times Z_2 / Z_1$$

nas electroquímicas con electrodos no polarizables con los que se pueden hacer determinaciones precisas a bajos amperajes y con control de temperatura. Estos puentes usan contactos líquidos.

Determinaciones conductimétricas con corriente de alta frecuencia.-

En los últimos años se ha venido empleando la alta frecuencia en las medidas de conductividad por la ventaja de que no necesita que los electrodos estén sumergidos en la solución problema.

Sistema conductimétrico sin electrodos.-

Este método se basa en un instrumento en el que la solución problema se halla en un circuito rodeado por dos enrollamientos toroidales paralelos, uno de ellos se encuentra conectado a la salida de una unidad transmisora y el otro a una receptora. Aquí el líquido problema forma parte del complejo inductivo toroidal y cuando el voltaje de entrada es constante, el de salida está en proporción a la conductividad del líquido problema.

Debe realizarse sin influencia de circuitos magnéticos y la solución debe estar en tubos aislantes y antimagnéticos.

SOLVENTES

A pesar de que en este caso, se trabajó con Etilendiami_ na, a continuación se mencionan algunos de los solventes no acuosos — que más se usan:

Solventes Básicos.-

A este grupo de solventes pertenece el amoníaco líquido, aminas primarias simples, poliaminas como la Etilendiamina, hidroxiami_ nas, heterocíclicos, bases aromáticas, hidrazina y sus derivados orgáni_ cos.

Solventes Ácidos.-

El representante característico de este grupo es el ácido sulfúrico.

Oxido-Solventes.-

En este grupo se encuentran el dióxido de azufre y el — dinitro-tetróxido.

Solventes Neutros.-

En este grupo se encuentran los alcoholes, los éteres, los glicoles, los ésteres y los alkilsulfóxidos. También se encuentran compuestos que contienen nitrógeno como los nitrilos y los nitroalcanos.

Características del solvente usado.-

Etilendiamina.- $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

Pertenece al grupo de compuestos altamente viscosos, solubles en agua, con fuerte olor amoniacal, son muy reactivos, y forman compuestos cíclicos por sus dos grupos aminos libres.

Propiedades Físicas

Punto de congelación (en °C)	10.8
Punto de ebullición (en °C)	
a 760 mm.	117.2
a 60 mm.	48.0
a 10 mm.	18.0
Presión de vapor a 20°C (en mm. Hg).....		11.0
Viscosidad absoluta a 20°C		
(en centipoises)	1.6

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental desarrollado consistió en la determinación conductimétrica de soluciones de diferente molaridad de Nitrato de Sodio y Sulfocianuro de Sodio en Etilendiamina a 25°C.

Las molaridades de las soluciones con las que se trabajaron fueron las siguientes: 0.1, 0.05, 0.01, 0.005, y 0.001.

Estas determinaciones conductimétricas fueron medidas en un puente de conductividad "PYE".

Los resultados obtenidos para el caso de la solución de -

Nitrato de Sodio fueron:

Concentración				Conductividad específica medida	
Sol.	0.1	M	=	0.176	$\times 10^{-2}$
"	0.05		=	9.6	$\times 10^{-4}$
"	0.01		=	2.98	$\times 10^{-4}$
"	0.005		=	1.94	$\times 10^{-4}$
"	0.001		=	0.84	$\times 10^{-4}$

y para el caso del Sulfocianuro de Sodio:

Concentración				Conductividad específica medida	
Sol..	0.01	M	=	0.32	$\times 10^{-2}$
"	0.05		=	0.192	$\times 10^{-2}$
"	0.01		=	5.5	$\times 10^{-4}$
"	0.05		=	3.6	$\times 10^{-4}$
"	0.001		=	1.24	$\times 10^{-4}$

Sabiendo que el factor de la celda a temperatura de trabajo a 25°C es igual a 0.472 y la relación que existe entre la conductividad eléctrica y la concentración nominal de la solución electrolítica en cuestión, entonces se aplicó la siguiente fórmula:

$$\Lambda = K_m \times k \times \text{vol. eq.}$$

donde:

Λ = conductividad equivalente

K_m = conductividad específica medida

k = constante de la celda a temperatura de trabajo

así tenemos que para la solución de Nitrato de Sodio;

$$0.176 \times 10^{-2} \times 0.472 \times 10,000 = 8,300 \times 10^{-2} = 8,3 \text{ ohm}^{-1} \text{ eq.}^{-1}$$

$$9.6 \times 10^{-4} \times 0.472 \times 20,000 = 90,000 \times 10^{-4} = 9.06 \text{ " "}$$

$$2.98 \times 10^{-4} \times 0.472 \times 100,000 = 140,000 \times 10^{-4} = 4.0 \text{ " "}$$

$$1.94 \times 10^{-4} \times 0.472 \times 200,000 = 183,000 \times 10^{-4} = 18.3 \text{ " "}$$

$$0.84 \times 10^{-4} \times 0.472 \times 1,000,000 = 396,000 \times 10^{-4} = 39.6 \text{ " "}$$

y para el Sulfocianuro de Sodio:

$$0.32 \times 10^{-2} \times 0.472 \times 10,000 = 1,510 \times 10^{-2} = 15.10 \text{ ohm}^{-1} \text{ eq.}^{-1}$$

$$0.192 \times 10^{-2} \times 0.472 \times 20,000 = 1,812 \times 10^{-2} = 18.12 \text{ " "}$$

$$5.5 \times 10^{-4} \times 0.472 \times 100,000 = 259,000 \times 10^{-4} = 25.9 \text{ " "}$$

$$3.6 \times 10^{-4} \times 0.472 \times 200,000 = 339,000 \times 10^{-4} = 33.9 \text{ " "}$$

$$1.24 \times 10^{-4} \times 0.472 \times 1,000,000 = 585,000 \times 10^{-4} = 58.5 \text{ " "}$$

enseguida se procedió al análisis matemático.

Para el caso de las soluciones de Nitrato de Sodio en -
Etilendiamina se obtuvieron dos tipos diferentes de ecuaciones.

Por una parte la expresión:

$$\log = 0.0752 (\text{pC})^{2.1} + 0.8442$$
$$5.55 \times 10^{-4}$$

que implica la linealidad de la relación entre \log y

$(pC)^{2.1}$
 5.5×10^{-4} , ésta es una forma abreviada de:

$$\log \frac{1}{C + 5.5 \times 10^{-4}}$$

Con un error máximo de 4.37% respecto a los valores ex
perimentales.

Por otro lado para las soluciones diluídas con concentra--
ciones mayores de 0.005 M, resultó válida una expresión tradicional:

$$\log = \frac{14.77 e^{-130C} + 8.874 e^{-C}}{C^{0.02}}$$

con un error máximo de 1.26%.

Para las soluciones de Sulfocianuro de Sodio en Etilendiau
mina se encontró la ecuación:

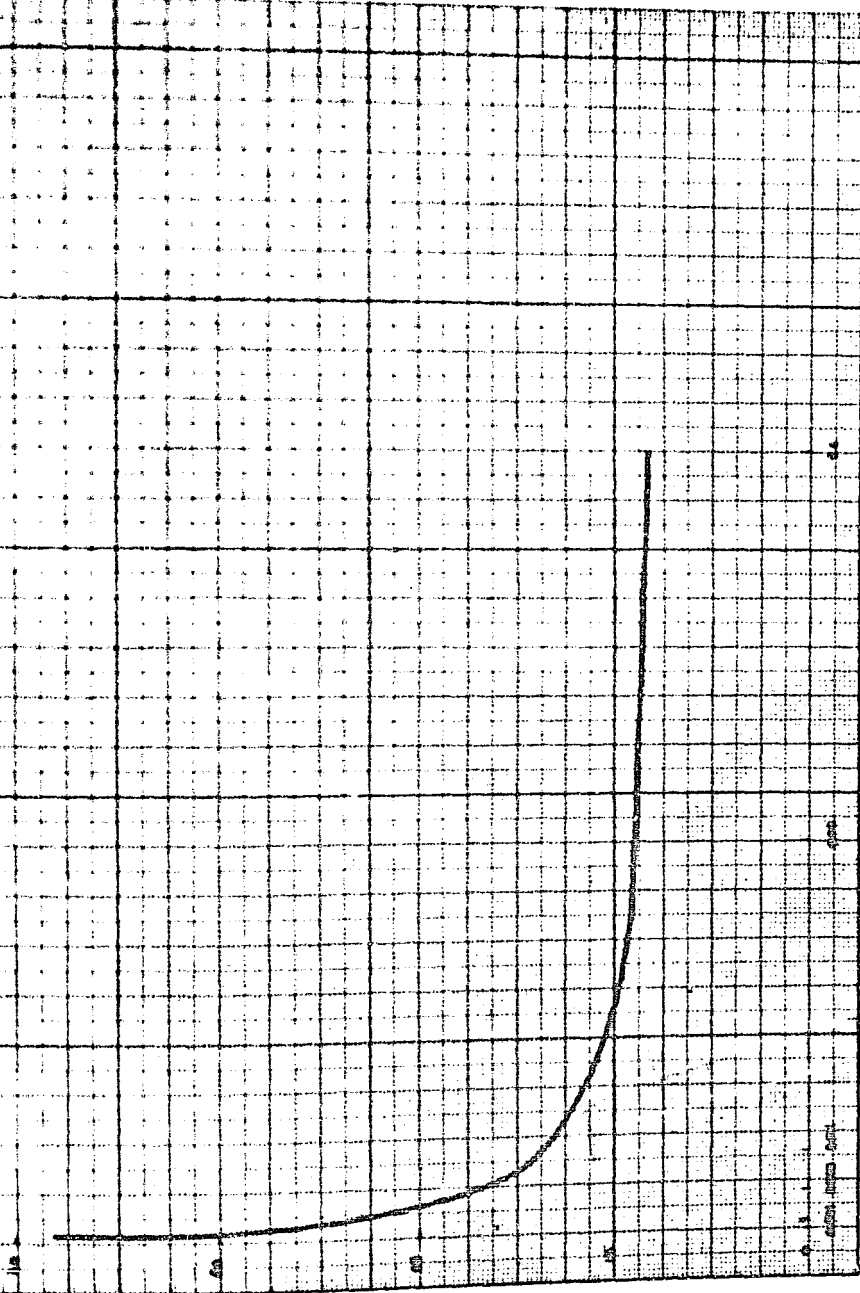
$$\log = 0.2085 (pC)^{1.22}_{4.5} + 0.965$$

dando un error máximo de 2.6%.

Expresiones semejantes a las obtenidas en el caso de una-

solución de Nitrato de Uranilo en Etanol Absoluto (véase tesis Q.F.B. - Ma. Magdalena Santos Ordaz), y válidas para un ámbito de concentración entre 0.1 M y dilución infinita.

MeNO₂ / Et-OAc

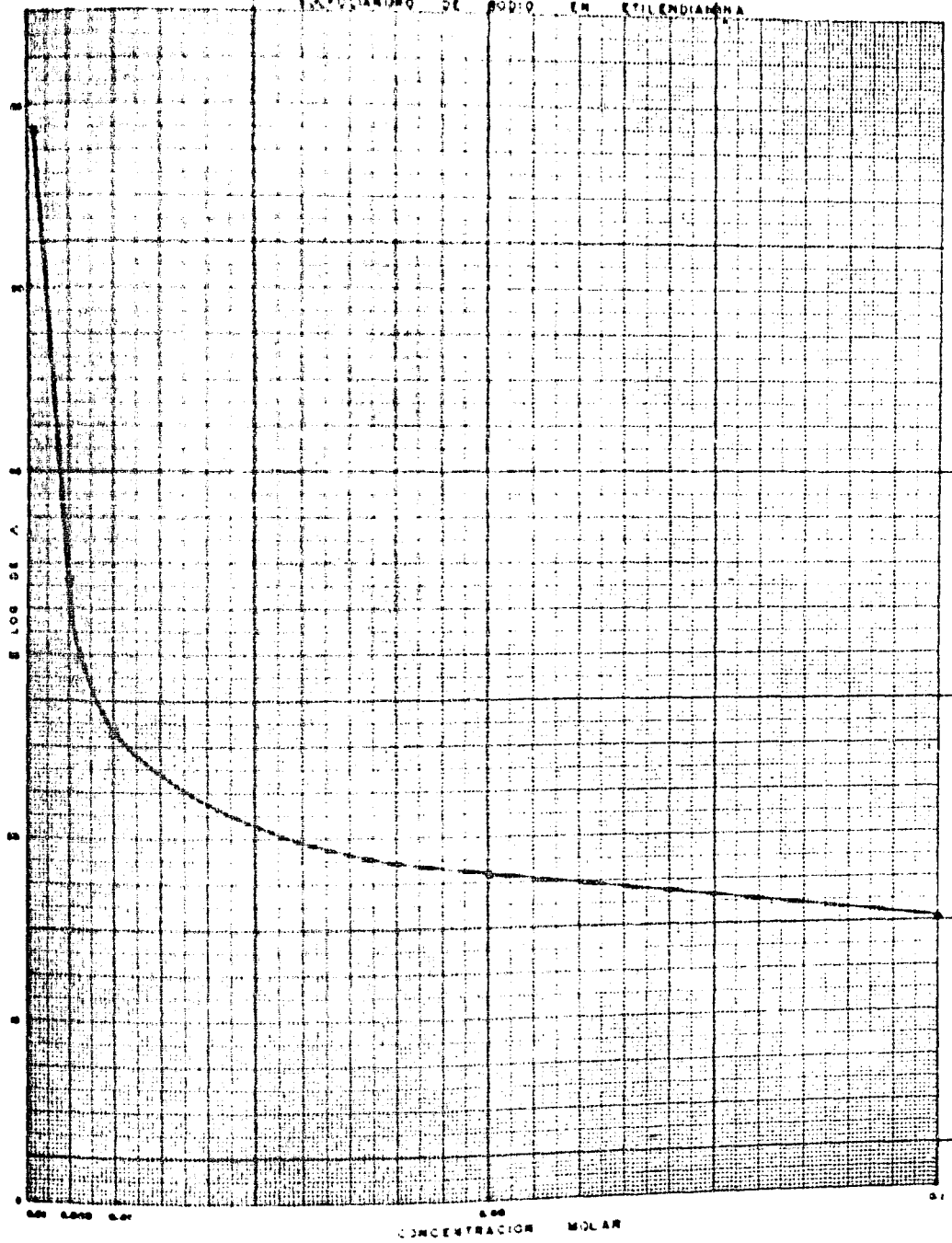


1.0 A

0000 00000

0000 00000

ABSORCION DE SODIO EN ETILENADIAMINA



CONCLUSIONES

Entre la conductividad equivalente de los electrolitos y su concentración en los solventes no acuosos estudiados, existe una relación similar a la que se manifiesta en las soluciones acuosas de los mismos.

Esta semejanza observada a través de las ecuaciones resultantes, revela un comportamiento parecido a lo previsto en los tratamientos clásicos, lo cual permite suponer fenómenos de solvatación y distribución parecidos a los que presentan las soluciones acuosas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cram, D. J. Hammond. Organic Chemistry. Mc. Graw Hill Co. Nueva York- 1959.
- 2.- Fieser F. L. y M. Fieser. Química Orgánica. Trad. por el Prof. Francisco Giral. Segunda Edición. Editorial Grijalbo. México - - 1960.
- 3.- Darmon H. La Solvation des ions. D. 222, París - 1946.
- 4.- Glasstone S. Tratado de Química Física. Trad. por el Profr. - Juan Sancho G. Segunda Edición. Editorial Aguilar. Madrid - 1957.
- 5.- Mellor. Química Inorgánica Moderna. Trad. por el Dr. Enrique V. Zappi. Quinta Edición. Editorial Ateneo. Buenos Aires. -- 1955.
- 6.- Mee. J. T. Química Física. Trad. por el Prof. Juan Sancho G. Novena Edición. Editorial Gustavo Gili. Barcelona - 1953.
- 7.- Novelli A. Química Orgánica Acíclica. Segunda Edición. Editorial Ateneo. Buenos Aires - 1960.
- 8.- Sisler Harry. Chemistry in non aqueous solvents. Reinhold - -

Publishing Corporation. Nueva York - 1965

- 9.- Taylor H. S. y H. A. Taylor. Química Física. Trad. por el - Prof. Carlos Prelat. Tercera Edición. Editorial Ateneo. Buenos Aires - 1952.
- 10.- Villarreal E. Fundamentos Electroquímicos de los Métodos Analíticos Instrumentales. Editorial Química. México - 1962.
- 11.- Villarreal E. Introducción a la Conductividad Eléctrica de las - Soluciones. Editorial Química. México - 1968.

ESTA TIRADA SE IMPRIMIO EN FEBRERO DE 1960
EMPLRANDO EL SISTEMA DE REPRODUCCION
KORDE-OFFSET EN LOS TALLERES DE
IMPRESOS OFFSALI-G. S. A., MIEN Y PESADO MGA
Y AV. COLOMBIA DEL VALLE EN COL. DEL VALLE
MEXICO D. F. TELS. 2531-79 Y 2531-31