

Método Isotónico Modificado para la Medida de Actividades de Electrolitos

Luis H. Blanco* y Julio C. Calvo

Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

SUMARIO

El método isoplástico tradicional fue modificado en varios aspectos, siendo el más importante el de reemplazar las celdas de metales preciosos por celdas de acero inoxidable. Se adicionó un manómetro para poder detectar cambios bruscos de la presión, se cambió la agitación continua a esporádica y se estableció un control de la temperatura del aire. Los resultados obtenidos fueron comparables con los reportados en la literatura.

ABSTRACT

Several aspects of the traditional isoplestic method were modified, being the most important one the replacement of precious metal cells by stainless-steel cells. A manometer was added to detect sudden pressure changes. Agitation was changed from continuous to sporadic. The air temperature was controlled. With these modifications data comparable with those of the literature were obtained.

INTRODUCCION

El método isotónico es uno de los más sencillos para obtener actividades de electrolitos y se basa en la comparación de las presiones de vapor(1). Desde 1933, se han utilizado celdas de oro, platino y plata dorada como recipientes para las soluciones de las sales en estudio, debido a la no reactividad con este tipo de sustancias y también a su buena conductividad térmica. Sinclair(2) argumentaba que al no utilizar este tipo de celdas podrían presentarse efectos de corrosión, además de un aumento muy grande del tiempo para alcanzar el equilibrio en dichas soluciones. El elevado costo de estos recipientes dio origen a una intensa búsqueda de otros materiales que fuesen económicos y que no presentasen los inconvenientes anotados anteriormente. Después de muchos ensayos, se encontró que recipientes hechos de lámina delgada de acero inoxidable, troquelados, servían para este fin, siendo de fácil

adquisición en el mercado pues se trataba de copas y elementos decorativos. Las copas tenían 2,5 cm de diámetro en su base y 4,0 cm. de altura, mientras que los otros recipientes tenían un diámetro de 3,8 cm. y una altura de 1,9 cm. Para los primeros se encontró una buena eficiencia con volúmenes de solvente alrededor de 1,0 ml y para los segundos de 2,0 ml.

PARTE EXPERIMENTAL

La sal de amonio cuaternario utilizada en este estudio, yoduro de tetrametilamonio, Me_4NI , fue un producto Merck, tipo reactivo para polarografía. Como sal de referencia se usó cloruro de sodio, reactivo Merck, tipo patrón primario para valoración. Las soluciones se prepararon con agua doblemente destilada con permanganato de potasio en medio básico y pasada por resinas de intercambio iónico.

Por pesada, se prepararon soluciones en cinco celdas, colocándose duplicados para la sal de referencia, con una diferencia de un 1% en la concentración, y una sola muestra de yoduro de tetrametil amonio y otras dos sales de amonio cuaternario. Estas celdas fueron colocadas en las depresiones de un bloque de cobre niquelado, que se encontraba dentro de un desecador de vidrio, y todo el conjunto fue sumergido en un baño termostático a $25,000 \pm 0,005^\circ\text{C}$; luego se procedió a evacuar el desecador muy lentamente, para evitar saltos de las soluciones, hasta alcanzar una presión interna de aproximadamente 14 mm Hg. Todo este sistema a su vez estaba dentro de un termostato de aire. A intervalos de tiempo no definidos el desecador fue medido suavemente y cada 24 horas se hizo un control de la presión interna. Las molalidades se determinaron por pesada de las celdas a intervalos comprendidos entre 4 y 24 días, suponiéndose que el equilibrio se alcanzaba cuando la diferencia de las molalidades de la sal de referencia era menor o igual a 0,4%.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores del coeficiente osmótico se determinaron por medio de la ecuación:

$$\phi = \frac{m_R}{m} \phi_R$$

en donde ϕ , m , son, respectivamente, el coeficiente osmótico y la molalidad en el equilibrio (isotónica) de la sal en estudio, y ϕ_R , m_R , los de la sal de referencia, para la cual se conocen los valores de coeficientes osmóticos y de actividad a diferentes molalidades(3). Los coeficientes de actividad iónica media f_{\pm} , se calcularon a partir de la ecuación:

$$\ln f_{\pm} = \ln f_R + \ln R + 2 \int_0^{a_R} (R-1) \frac{d\sqrt{a_R}}{\sqrt{a_R}}$$

en donde R es la relación de molalidades isotónicas (m_R / m) y a_R es la actividad de la solución de la sal de referencia. La integral se evaluó gráficamente llevando $(R-1) / \sqrt{a_R}$ frente a $\sqrt{a_R}$ y utilizando para tal fin valores suavizados de R.

Lindenbaum y Boyd(4), quienes trabajaron con celdas de plata recubiertas con oro, y Levien(5), quien trabajó con celdas de platino, reportaron datos para el yoduro de tetrametilamonio, teniendo como sal de referencia el cloruro de sodio. Estos datos son dados en las Tablas 1 y 2, junto con los valores encontrados en este trabajo, con el fin de facilitar su comparación. La primera de ellas presenta las molalidades isotónicas, siendo éste el resultado que se obtiene más directamente en el laboratorio. En la Tabla 2, se dan los valores de los coeficientes osmóticos y de actividad. Los datos de Lindenbaum difieren de los de Levien hasta en un 0,8%. Las diferencias máximas con los datos obtenidos en este trabajo son de 1,2% y en promedio menores de 1.0% con los de los dos trabajos mencionados anteriormente. Un trabajo posterior del grupo de Lindenbaum(6) da valores ligeramente mayores para los coeficientes osmóticos para esta sal. Desafortunadamente, los datos no son reportados en forma tabular sino en forma de gráfica y a escala muy reducida.

Por este método, se puede esperar una incertidumbre máxima de 1%. Basados en este criterio, tenemos que los resultados obtenidos son semejantes a los de la literatura dentro de la franja de incertidumbre asociada con el método de medida. Las modificaciones hechas al método tradicional resultan en un método simplificado y económico, comparable al tradicional en cuanto a precisión de los resultados.

TABLA I
MOLALIDADES ISOTONICAS PARA EL Me₄NI A 25°C

LINDENBAUM (4)		LEVIEN (5)		EN ESTE TRABAJO	
NaCl	Me ₄ NI	NaCl	Me ₄ NI	NaCl	Me ₄ NI
0,0688	0,0722	0,07607	0,07957	0,1062	0,1114
0,1187	0,1262	0,1440	0,1552	0,1468	0,1563
0,1393	0,1498	0,2015	0,2217	0,1854	0,2005
0,1707	0,1854	0,2431	0,2715*	0,2190	0,2408
0,1978	0,2168			0,2289	0,2513
0,2092	0,2314			0,2384	0,2639

* Solución saturada.

TABLA 2

COEFICIENTES OSMOTICOS Y DE ACTIVIDAD DEL Me_4NI A 25°C

m	LINDENBAUM (4)		LEVIEN (5)		EN ESTE TRABAJO	
	ϕ	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}
0,1	0,885	0,708	0,8841	0,6985	0,893	0,717
0,15	0,866	0,668	0,8632	0,6504	0,873	0,671
0,2	0,846	0,630	0,8466	0,6136	0,855	0,634
0,25	0,828	0,590	0,8318	0,5836	0,838	0,602
0,2715*			0,8265	0,5720		

* Solución saturada

Uno de los principales argumentos para recomendar el uso de celdas de metales preciosos es que al usar otros materiales se podría pasar el tiempo de equilibrio de días a meses(2). El equilibrio se obtiene en períodos que van desde 3 a 14 días(4), para celdas de plata recubiertas con oro. Los tiempos registrados en este trabajo, 4 a 24 días, son aceptables por comparación, si se tiene en cuenta la facilidad y el costo de obtención de las celdas de acero inoxidable.

AGRADECIMIENTOS

Se reconocen los aportes económicos del Departamento de Química y de Colciencias a la presente investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. S. Glasstone, "Termodinámica para Químicos", 2da. Ed., Aguilar, Madrid, 1972, pp. 472-478.
2. D.A. Sinclair, J. Phys. Chem., **37**, 395 (1933)
3. R.A. Robinson and R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", 2nd. Ed., Academic Press, New York, 1959, pp. 476-485.
4. S. Lindenbaum and G.E. Boyd, J. Phys. Chem., **68**, 911 (1964).
5. B.J. Levien, Aust. J. Chem., **18**, 1161 (1965).
6. S. Lindenbaum et al., J. Phys. Chem., **74**, 761 (1970).