

11843

i19948153

12-7-77
674

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

+1991

EFECTOS SALINOS EN LA CINETICA DE LA OXIDACION DE LA
1, 4-DIFENILSEMICARBAZIDA CON P-CLORANILO: APLICACION
DE LA S. P. T. A LA INTERPRETACION DE DATOS CINETICOS

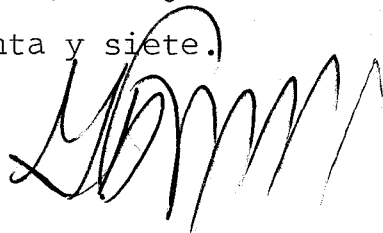
por Alfredo Maestre Alvarez

Sevilla, Julio 1977

D. JULIAN RODRIGUEZ VELASCO, Catedrático-Director del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla.

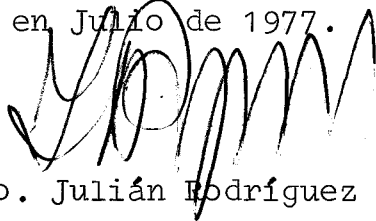
CERTIFICO: Que el presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento bajo mi dirección, y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla, a 1 de Julio de mil novecientos setenta y siete.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Rodríguez Velasco', written over the end of the text above.

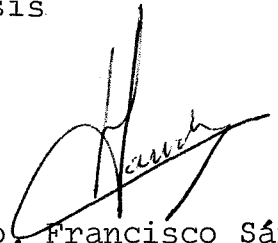
Fdo. Julián Rodríguez Velasco

Como Padrino y Director de esta tesis declaro que ha sido leída y revisada por mí en Julio de 1977.



Fdo. Julián Rodríguez Velasco, Catedrático Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla

El Co-director de la tesis



Fdo. Francisco Sánchez Burgos, Profesor Agregado Numerario de Química Física.

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.



Fdo. Alfredo Maestre Alvarez

Quiero hacer constar mi agradecimiento al Profesor Dr. D. Julián Rodríguez Velasco, Catedrático Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, por su gentileza en dirigir y apadrinar esta Tesis y haber puesto a mi disposición todos los medios necesarios para la realización de la misma. Igualmente mi más sincero agradecimiento al Dr. D. Francisco Sánchez Burgos, Profesor Agregado Numerario de Química Física por la co-dirección del presente trabajo.

Finalmente quiero hacer un agradecimiento especial al Dr. D. Manuel Balón, por su inestimable ayuda en la discusión de los resultados obtenidos en esta Tesis, así mismo, al Ldo. D. Rafael Andréu que nos confeccionó los programas, al Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla, y a todos mis compañeros del Departamento

INDICE

I.- OBJETO	
II.- INTRODUCCION	10
- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS SOBRE LA REAC CION ESTUDIADA	11
-EFECTOS DEL MEDIO	14
-EFECTOS ES _M	18
-EFECTOS DE ASISTENCIA	45
III.- EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	49
-REACTIVOS	50
-METODO EXPERIMENTAL	51
-INSTRUMENTAL ;	53
-CALCULOS Y RESULTADOS.	54
-ENERGIAS DE ACTIVACION	77
-OTROS PARAMETROS CINETICOS	79
-VOLUMENES MOLALES APARENTES A DILUCION IN- FINITA EN ACOH	83
-POLARIZABILIDADES Y RADIOS	87
-PARAMETROS DE ENERGIA.	106
-CONDUCTIVIDADES	111
IV.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	115

V.- CONCLUSIONES	155
VI.- BIBLIOGRAFIA	158

OBJETIVO

Durante muchos años los químicos se han interesado en los efectos de las sales sobre las velocidades de reacción; desarrollando un considerable esfuerzo para entender dichos efectos en disolventes polares, y en especial, y con mayor profusión, en agua.

Una de las líneas de trabajo de este Departamento la constituye el estudio de los efectos cinéticos salinos, (1-6). Recientemente se han realizado una serie de trabajos con reaccionantes orgánicos en medios salinos no acuosos (7-9). El interés de estos trabajos se justifica por la poca atención que han recibido los estudios sobre efectos cinéticos salinos en disolventes de baja ϵ . dieléctrica, si bien, en la bibliografía encontramos ciertas interpretaciones sobre interacciones específicas, basicidad y efecto salino - especial en tales disolventes.

Por todo lo que antecede, nos ha parecido interesante - estudiar los efectos salinos sobre la reacción p-cloranilo + 1,4 Difenilsemicarbazida en medio acético e intentar aplicar las diversas teorías de efectos salting a los resultados obtenidos.

INTRODUCCION

15/11/2014

Antecedentes bibliográficos sobre la reacción estudiada.

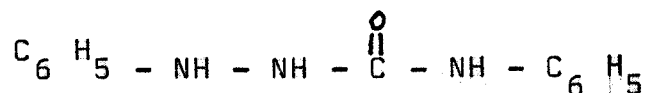
Anteriormente ya indicamos la reacción base que nos ha servido para estudiar efectos salinos en medio acético:

1,4 Difenilsemicarbazida + 2,3 5,6 tetracloro p-benzo--
quinona

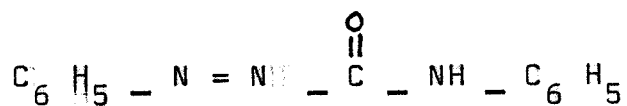
$$\rightleftharpoons$$

Tetraclorohidroquinona + Fenilazocarboanilida.

Esta reacción consiste en la deshidrogenación de la Dife--
nilsemicarbazida (DFS):



por el derivado tetraclorado de la p-benzoquinona; p-clora--
nilo (Q), para dar el azo-compuesto Fenilazocarboanilida -
(FAC):



y la hidroquinóna correspondiente.

Las propiedades óxidantes de las quinonas son conocidas desde el siglo pasado; pero no es hasta 1954 cuando Jack--
man, Braude y Linstead (10), investigan el mecanismo de --

deshidrogenación de compuestos hidroaromáticos; dichos estudios han recibido apoyo, recientemente, especialmente por los trabajos de Van der Jag Haan y Van Zanten (11). Jackman y Col, proponen que la deshidrogenación supone la transferencia de un ión hidruro desde una molécula donadora, AH_2 , a la quinona en el paso determinante de velocidad.



Seguida de una rápida transferencia del protón desde el ácido conjugado, AH^+ , al anión de la hidroquinona QH^-



para dar el producto deshidrogenado, A, y la hidroquinona correspondiente, QH_2 .

Dost (12), ha estudiado la deshidrogenación de hidrocarburos (1,2 - dehidronaftaleno, acenafteno y otros) con p-cloranilo en benceno, encontrando el mismo comportamiento cinético de segundo orden.

Ingold y Hughes, (13), estudian cualitativamente, los efectos del disolvente sobre la velocidad y mecanismo de la reacción, encontrando que cuando el paso: reactivos $\xrightarrow{\quad}$ complejo activado, supone la aparición de cargas, un aumento de la polaridad del disolvente (FE) conduce a un au

to de la velocidad de reacción.

Para la reacción que nos ocupa se ha comprobado experimentalmente este hecho, (8), como pone de relieve la tabla adjunta:

Reacción (25°C): 1,4 Difenilsemicarbazida + derivados clorados de la p-benzoquinona: (desde 0 a 4 cloros).

Disolvente	F.E.	$k_{0\text{-cloro}}$	$k_{1\text{-cloro}}$	$k_{2,5 \text{ Dicloro}}$	$k_{3\text{-cloro}}$	$k_{4\text{cloro}}$
Dioxano	0	0,0006	0,0014	0,0048	0,0093	0,01
Ac. Propionico	2,17	0,0018	0,0036	0,0085	0,0159	0,03
Ac. Acético	5,09	0,0020	0,0046	0,0121	0,0227	0,05

$$(K = \text{mol}^{-1} \text{ l. sg}^{-1}).$$

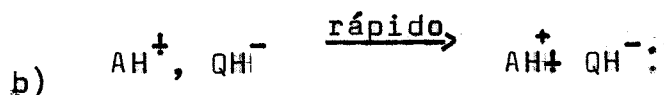
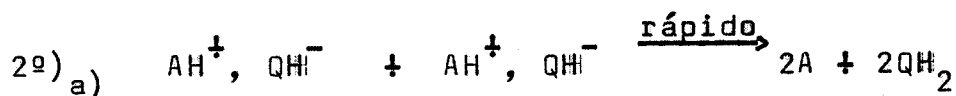
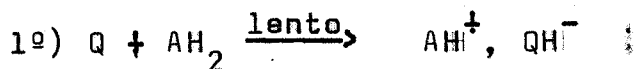
F E es una medida de la polaridad del disolvente, obtenida por producto del momento dipolar, μ , y la cte. dieléctrica del disolvente (ϵ).

Jackman y Col, (10), también encontraron un aumento de la velocidad de reacción al aumentar de la polaridad del disolvente. Como resultado de lo anteriormente expuesto podemos decir que la reacción que nos ocupa transcurrirá mediante un mecanismo heterolítico, en la que el estado de transición supone un alto grado de carga dispersa.

Trost, (14), estudiando isotópicamente el mecanismo de deshidrogenación del acenafteno con 2,3 - dicloro, 5,6- di-cianobenzoquinona en benceno y dimetilformamida propone -- una modificación del mecanismo heterolítico, incluyendo la formación de un par iónico en el paso determinante de velo cidad.

Con el apoyo de los trabajos anteriormente citados proponemos el siguiente mecanismo para la reacción que nos -- ocupa:

Llamando Q al p-cloranilo y AH₂ a la 1,4 Difenilsemicarbazida



B- Efectos del Medio

El efecto del medio sobre la velocidad de reacción de-- pende del efecto que sobre la situación energética de reactivos y complejos activados ejercen el disolvente y los solutos presentes, sobre todo los electrolitos (efectos salinos).

El efecto del disolvente sobre la velocidad de reacción

terminación de las entalpías, entropías y energías libres de solvatación, ó coeficientes de actividad, de los reactivos iniciales y complejo activado. Está claro que el mayor obstáculo se presenta en la determinación de las características del complejo activado.

El efecto salino ocupa una posición clave en la teoría de las velocidades de reacción, ya que es el único efecto del medio, predecible cuantitativamente, sobre la velocidad de reacción, a través de la formula de Brönsted:

$$k = k_0 \frac{y_A y_B}{y_{CA}} \quad (I)$$

En esta expresión, k es la cte. de velocidad actual y k_0 es la correspondiente al estado de referencia de los reactivos y complejo activado, (generalmente se toma como tal la disolución infinitamente diluida); y_A , y_B e y_{CA} son, respectivamente, los coeficientes de actividad de los reactivos A y B, y del complejo activado.

Las teorías clásicas de los efectos cinéticos salinos se basan en un modelo simplificado de la solución iónica, originalmente propuesto por Debye-Hückel. Este modelo limita la validez de estas teorías a concentraciones de sal muy bajas, y por consiguiente, su aplicación en Química Orgánica donde los efectos de la sal son generalmente débiles, (reacciones del tipo ión-dipolo y dipolo-dipolo), es limitada.

Para dar cuenta de los efectos cinéticos salinos experimentales en un rango de concentración mayor, por ej. 0-1M, que en el que resulta aplicable D-M, Dubois y Col, (15), - han desarrollado una aproximación semiempírica, que tiene en cuenta no sólo los efectos electrostáticos, sino también las perturbaciones creadas por el tamaño de los iones sobre la estructura del disolvente, y en general, todas las interacciones ión-disolvente.

En el caso más general se considera que una sal puede - tener dos efectos sobre una reacción química en solución, - (16), :

I) Efecto del medio inducido por la sal (ES_M).

II) Efecto de asistencia (ES_A).

Los efectos I y II pueden expresarse mediante la ecuación cinética.

$$\Delta\Delta G_{ES}^{\ddagger} = \Delta\Delta G_{ES_M}^{\ddagger} + \Delta\Delta G_{ES_A}^{\ddagger} \quad (II).$$

El primer término del segundo miembro, $\Delta\Delta G_{ES_M}^{\ddagger}$, expresa la existencia del potencial $U_{ij}(r_{ij})$, de interacción de - dos solutos (iones ó moléculas). Este término da cuenta de las interacciones "físicas" entre la sal y los reactivos, ya sean directas o indirectas (entre estas últimas pueden señalarse los cambios de solvatación de los reactivos y -

C.A. inducidos por la presencia de la sal en el medio).

El segundo término, $\Delta\Delta G_{ES_A}$, da cuenta de los fenómenos de transferencia de carga entre los reactivos y los iones de la sal introducida en el medio, esto es, daría cuenta de las interacciones "químicas" entre el electrolito de fondo y los participantes en la reacción. Este término, por tanto, puede identificarse con el "efecto de frontera de Koplán", (17).

Para interpretar los resultados cinéticos a partir de la ecuación II, es necesario estudiar separadamente las contribuciones de ES_M y ES_A , y su relación con el mecanismo de la reacción.

I) EFFECTOS ES_M .

Consideramos el caso particular $\Delta\Delta G_{ES} = \Delta\Delta G_{ES_M}$, es decir, cuando $\Delta\Delta G_{ES_A}$ sea despreciable, caso frecuente con sales minerales simples y generalmente conocido bajo el nombre de "efecto salino primario", (18). Estudiaremos el efecto ES_M para tres tipos de reacciones:

- a) ión-ión.
- b) ión-molécula neutra.
- c) molécula neutra-molécula neutra.

La derivación de las relaciones para los efectos ES_M en estos tipos de reacciones se basan en la variación de los coeficientes de actividad.

a) Reacciones entre iones.-

Diversos autores proponen expresiones de los coeficientes de actividad, para dar cuenta más o menos acertadamente, de las interacciones ión-ión, ión-dipolo, ión-dipolo inducido, ión-cavidad y de la solvatación.

Según Scartchard, (19), la expresión del coeficiente de actividad de un electrolito debe dar cuenta de las interacciones carga-carga, carga-molécula y molécula-molécula, ya que un ión no es una simple carga, sino una molécula cargada. Estas interacciones pueden ser separadas en una componente electrostática y otra no electrostática. Robinson y Stokes, (20), consideran, en un rango de concentraciones 0 -1M, dos contribuciones electrostática y estática, esta última la atribuyen a la solvatación. Desnoyers y Conway, (21), en el mismo rango de concentraciones, propone una ecuación:

$$\log. y = \log.y^c - \log.y^h - \log.y^{SO} \quad (III)$$

donde y^c es el término correspondiente a la interacción coulombiana; y^h de solvatación; y^{SO} en el término de extra salting-out, esto es, la contribución al coeficiente -

de actividad con origen en el tamaño del ión y la diferencia de polarizabilidad entre el disolvente y la cavidad ocupada por el ión. En la ec. (III), los términos y^h e y^{SO} son específicos de la sal, pero no ocurre así con y^c , ya que, en principio, la contribución coulombiana no debería depender nada más que de la carga de los iones. De hecho, Gluekauf, (22), encuentra para una serie de electrolitos estudiados el mismo coeficiente K en la expresión:

$$\log.y^c \approx -K.m^{1/3} . \quad (IV)$$

lo que demuestra el carácter no específico de este término. Sin embargo Desnoyers y Conway, (21), señalan una cierta especificidad de y^c , según el electrolito. No obstante, en primera aproximación, puede tomarse y^c como independiente del tamaño iónico, quedando incluida la contribución de éste en los términos y^h e y^{SO} .

Esta hipótesis permite expresar el coeficiente de actividad de una sal por la ecuación:

$$\log.y = \frac{-A Z_+ Z_- I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - \frac{a I^2}{(1+b'I)^2} + E \left(\sum_i \sum_j \frac{\bar{V}_{ij}}{r_{ij}} \right) I + \log.y^h \quad (V)$$

donde b' es un parámetro ajustable.

En la ecuación anterior, (V), los dos primeros términos son coligativos (contribución coulombiana), mientras que -

los otros dos (extra salting-out y solvatación) son específicos de la sal.

La ecuación (V) es equivalente a la propuesta por Guggenheim, (20):

$$\log y_{RX} = - \frac{A Z Z I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + b_{RX} \cdot I \quad (VI)$$

verificada hasta 0,1 M en agua y en la que el único parámetro ajustable es b_{RX} , que depende de la naturaleza de la sal.

La ec. (V) se ha verificado para soluciones acuosas. Sin embargo, se puede ampliar su validez a otros disolventes, teniendo presente la ecuación de Bates, (23),:

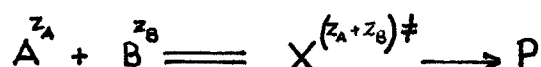
$$y_i^{OS} = y_i^S \cdot y_i^S$$

que liga el coeficiente de actividad de un electrolito "i" en un disolvente "S" al del mismo electrolito en un disolvente de referencia "O" por un factor constante y_i^{OS} característico de "S".

Para estudiar los efectos cinéticos salinos en reacciones entre iones, consideramos los casos siguientes:

- 1) Concentración de reactivos mucho menor que la concentración de electrolito soporte.
- 2) En la ausencia de electrolito soporte uno de los reactivos está en exceso.

Sea la reacción:



El término de solvatación y^h , asociado a la disminución de la actividad del disolvente en los dos casos anteriores es igual, en primera aproximación, para todas las entidades reaccionales.

Combinando las ecuaciones (I) y (V) resulta:

$$\log \frac{k}{k_0} = \frac{2AZ_A \cdot Z_B \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - \frac{a I^2}{(1+B I)^2} + (E_A - E_B - E_{\ddagger}) I + \log$$

(VI).

que puede ponerse:

$$\log \frac{k}{k_0} \approx Z_A Z_B K' C^{1/3} + (\Delta E) C + \log y^h \quad (VII)$$

La ecuación VII, mediante ΔE e y^h , expresa la especificidad general de los efectos ES_M sobre las reacciones elementales entre iones. En el caso particular de disoluciones -

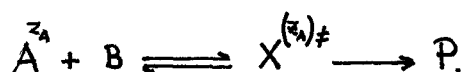
diluidas ($C < 0,1M$), únicamente el primer término de la ecuación VI es significativo; y para $C < 0,001M$, se llega a la ley límite de Brønsted-Bjerrum, (24):

$$\left(\frac{\partial \log k/k_0}{\partial C^{1/2}} \right) = 2 A Z_A Z_B.$$

B) Reacciones entre ión y molécula neutra.-

Como anteriormente en a) sólo consideraremos los casos: exceso de sal soporte y ausencia de sal.

Sea la reacción:



El coeficiente de actividad de una molécula neutra obedece la ley empírica:

$$\log y = K_S C \quad (\text{VIII}).$$

(cuando tratemos el apartado(c), profundizaremos y extendemos el significado de la ecuación anterior (VIII)).

Los términos y^b e y^h se anulan al restituir las ecuaciones (V) y (VIII) en $k = k_0 \frac{y_A y_B}{y_{CA}}$, obtendremos en este caso:

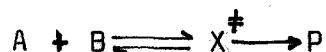
$$\log \frac{k}{k_0} = (K_S + E_A - E_{X^\ddagger})C \quad (\text{IX})$$

El signo de ES_M no se puede conocer a priori, pues depende de una diferencia de parámetros semiempíricos que no se pueden calcular con precisión (21).

No obstante, la ecuación (IX) sin ser cuantitativa explica cualitativamente la variación exponencial de k , en función de la concentración de sal, que de hecho ha sido observada por numerosos autores, (25).

c) Reacción molécula neutra-molécula neutra.-

No haremos en este caso restricción alguna sobre las concentraciones de los reactivos, consideraremos una reacción del tipo:



El problema de la influencia de las sales sobre los coeficientes de actividad de los no-electrolitos es de fundamental interés, pues su estudio puede proporcionar considerable información sobre las interacciones complejas de iones y moléculas neutras, y por consiguiente, un mayor esclarecimiento a problemas relacionados, como: separación de no-electrolitos de soluciones salinas por salting-out, mecanismos de reacciones y efectos salinos cinéticos.

El coeficiente de actividad "y" de un no-electrolito -

disuelto en una disolución salina se ha encontrado empíricamente ser función de la concentración de sal "c" y del no-electrolito "C":

$$\log.y = K_S c + KC. \quad (X)$$

donde K_S y K son constantes para casi todas las disoluciones moderadamente diluidas.

K_S representa la interacción ión-noelectrolito, y K la interacción entre las moléculas de no-electrolito. Para disoluciones en las que la concentración de no-electrolito es muy baja "K.C" puede despreciarse y obtener la ecuación empírica de Setschenow, (26). Ecuación que anteriormente expusimos (VIII), cuando tratamos el apartado(b), - reacciones ión-molécula.

Si llamamos " S° " a la solubilidad de equilibrio del no-electrolito en el disolvente puro y " S " en el disolvente con sal, el coeficiente de actividad del no-electrolito y° , sin sal, pasará a valer " y " en la disolución que contiene la sal. Teniendo presente que el potencial químico del no-electrolito es idéntico en ambas soluciones en equilibrio e igual al potencial químico de la disolución sin sal del no-electrolito, se cumplirá:

$$y^\circ S^\circ = y.S.$$

de donde obtendremos: $\log \frac{y}{y_0} = \log \frac{S^0}{S} = K_S \cdot C$ (XI)

La experiencia demuestra que, para que un no electrolito dado, K_S puede variar mucho con la sal presente en el medio. También son diferentes los valores de K_S correspondientes a diferentes no-electrolitos y una misma sal; incluso si los noelectrolitos son todos de tipos similares (polares ó no polares).

Se han desarrollado muchas teorías para interpretar K_S Pudiendo clasificarlas principalmente en los grupos siguientes:

1) Teorías electrostáticas (incluyendo también fuerzas de Van der Waals).

2) Teorías termodinámicas.

1) Teorías Electrostáticas Puras.-

En la primera teoría electrostática, Debye y MacAulay, (2) calcularon la energía necesaria para cargar un ión de radio r_j en agua pura de cte. dielectrica D_0 y, en una solución del no-electrolito con cte. dielectrica D . La diferencia entre estas energías es la contribución electrostática del no-electrolito a la energía libre de solución. El coeficiente de actividad del no-electrolito es determinado mediante la expresión:

$$\ln y = \frac{d \cdot e^2}{2KT D_0} \sum_j \frac{c_j z_j^2}{r_j} \quad (\text{XII})$$

donde " $Z_j e$ " representan las cargas iónicas, " d " la disminución dieléctrica, definida por: $D = D_0(1 - dc)$; y los r_j son los radios de los iones presentes.

La experiencia demuestra que la ecuación anterior da el orden correcto de magnitud para y en muchos sistemas. No se encuentra sin embargo una proporcionalidad entre " $\ln \gamma$ " y el recíproco del radio del ión, aunque hay una dependencia lineal entre " $\ln \gamma$ " y concentración.

Esta ecuación predice salting-in únicamente para valores negativos de " d " (disminución dieléctrica) cuando la cte. dieléctrica, D , aumenta con la adición de no-electrolito.

Debye, (28), amplió esta teoría teniendo en cuenta la dependencia de la concentración del no-electrolito con la distancia " r " a un ión, obteniendo la expresión siguiente para el coef. de actividad del no-electrolito:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{S}{S^0} = 1 - \frac{4\pi N}{1000} \sum_j C_j \int_{r_j}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{R}_j^4}{r^4}\right) \right] r^2 dr \quad (\text{XIII})$$

$$\bar{R}_j^4 = \frac{e^2 \cdot Z_j^2 \cdot 1000 \cdot d}{8\pi R T D_0} \quad ; \quad C(r) = C^0 \cdot \exp\left(-\frac{\bar{R}_j^4}{r^4}\right)$$

El segundo término de la derecha de la ecuación anterior (XIII) es igual a : " $S^0 - S / S^0$ " y ha sido llamado factor salt.

Givon y Col, (29), tuvieron en cuenta la influencia del electrolito sobre la cte. dielectrica de la solución, y se encuentra de esta forma que $D = D_0 - d_s C - d_{ne} C$. Según Butler, la disminución dielectrica " d_{ne} " del no-electrolito es:

$$d_{ne} = \left[V(D_0 - D_{ne}) / 1000 \right],$$
 donde V es el volumen molar del no-electrolito y D_{ne} su cte. dielectrica.

Para soluciones acuosas moderadamente diluidas a 25°C, los autores obtuvieron la expresión siguiente:

$$K_s = 0,025 \quad z^{3/2} \quad v^{3/4} \left(\frac{d_s}{\bar{V}_s^0 + 18n_h^0} + \frac{D_0 - D_{ne}}{1000} \right)^{3/4}; \quad (XIV)$$

donde \bar{V}_s^0 es el volumen molar parcial y n_h^0 el número de hidratación del electrolito a dilución infinita.

Tanto la formula de Debye, como la de Givon y Col, predice que el coeficiente K_s aumenta con el aumento de carga y ocurre salting-in cuando la disminución dieléctrica del no-electrolito es negativa. El aumento de K_s con d_s del electrolito es un avance al refinar la teoría.

En 1963, Conway y Col, (30), realizaron mejoras en la teoría electrostática, teniendo en cuenta los efectos de saturación dieléctrica alrededor de un ión y la existencia de una esfera primaria de hidratación. De acuerdo con ello la integración del factor "salt" en la ecuación (XIII) pue-

de simplificarse: mientras en la región $r_j \leq r \leq r_h$ la saturación dieléctrica prevalece y la función exponencial de distribución no se debe despreciar; la distribución del disolvente y no-electrolito en la segunda esfera $r_h < r \leq R$ se calculó usando la teoría de dieléctricos de Kirkwood-Onsager.

El límite supremo de la segunda zona, $R = \left(\frac{3000}{4\pi Nc} \right)^{1/3}$, es el radio correspondiente al volumen disponible por ión en la disolución, y r_h es el radio de la esfera de hidratación, la cuál los autores la evaluaron a través del factor salt.

En la primera región, casi todas las moléculas de no-electrolito son desplazadas por agua. Esto es evidente para no-electrolitos nopolares en un medio polar, siendo el resultado final para la variación de la solubilidad relativa

$$\frac{S^o - S}{S^o c} = \frac{4\pi N}{3000} (r_h^3 - r_j^3) + \frac{z_j^2 \cdot e^2}{2000 kT D_0^2} \left(V \cdot D_0 - \frac{q}{2} P \right) \left(\frac{1}{r_h} - \frac{1}{R} \right), \quad (XV)$$

donde "V" es el volumen molar parcial; "P" la polarización molar total del no-electrolito, y "C" la concentración iónica. El primer término de la ecuación es positivo y proporcional al volumen de la primera esfera de hidratación, Conway y Col, observaron el efecto de salting-out del primer término en la ecuación (XV), simultáneamente a como lo hicieron Encken y Hertzberg, (26),. Las moléculas en la --

primera esfera de hidratación son relevadas de su función de disolvente, y la solubilidad del no-electrolito se toma proporcional a las moléculas de agua no involucradas en la hidratación primaria, resulta así:

$$\frac{s^0 - s}{s^0} = \frac{18 \cdot n_h \cdot c}{1000\rho - c \cdot W}$$

donde " n_h " es el número de hidratación primario, W el peso molecular de la sal disuelta, y ρ la densidad de la disolución. Sustituyendo la expresión anterior en (XV), se puede escribir la ecuación de salting-out,

$$\frac{s^0 - s}{s^0 c} = \frac{18 \cdot n_h}{1000\rho - cW} + \frac{z_j e^2 (V D_0 - g/2 P_0)}{2000 \cdot K T D_0^2} \left(\frac{1}{r_h} - \frac{1}{R} \right) \quad (\text{XVI})$$

cuando $C \longrightarrow 0$, se obtiene K_S .

Teorías electrostáticas involucrando fuerzas de Van der Waals .-

Las teorías electrostáticas predicen el salting-out cualitativamente, y su forma refinada cuantitativamente, sin embargo, el efecto de salting-in, que aparece con electrolitos compuestos de iones voluminosos, solo se predice en unos pocos casos (d = decrecimiento dieléctrico < 0).

Kortüm, (26), discutió la influencia de las fuerzas de -

Van der Waals en soluciones electrolíticas, especialmente para el efecto de salting-in. El aumento de la solubilidad de sustancias orgánicas e inorgánicas poco solubles al añadir iones orgánicos voluminosos, llamado hidrotropismo, se supuso que se debía a la influencia de las fuerzas de Van der Waals.

En 1950, Bockris y Col, (31), realizaron una aproximación teórica para el salting-in, teniendo en cuenta las fuerzas de dispersión. Subdividen el efecto de salting-in en dos tipos:

1- El salting-in de Debye, que aparece cuando la cte. dieléctrica de la solución es aumentada por el no-electrolito.

2- El salting-in liotrópico aparece cuando la polarización molecular total del no-electrolito es menor que la del agua.

Tomando la fórmula de London para la energía de dispersión entre dos partículas, la expresión final para electrolitos 1:1 es:

$$\frac{\Delta S}{S^{\circ}c} = \left(P - P_s \frac{V}{V_s} \right) \frac{2 \pi e^2 N}{1000 D^2 k T} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) + \left(\frac{\alpha \nu}{\nu_+ + \nu} \right) - \left(\frac{\alpha_s \nu_s V}{\nu_+ + \nu_s V_s} \right) \frac{2 \pi h N}{1000 D_e^2 k T} \left(\frac{\alpha_+ \nu_+}{r_+^3} + \frac{\alpha_- \nu_-}{r_-^3} \right) ; \quad (XVII)$$

donde P es la polarización molecular total, α la polarizabilidad electrónica, y ν la frecuencia característica del no-electrolito. El índice "S" se refiere al disolvente y los subíndices + y - a los iones.

El término D es la cte. dieléctrica estática de la solución; D_e es la cte. dieléctrica electrónica y h la cte. de Planck.

La modificación de Bockris y Col, predice órdenes correctos de magnitud de la solubilidad relativa; no obstante, no es posible comparar el efecto salt calculado con los valores de otras teorías.

2) Teorías Termodinámicas .-

Se ha observado, desde hace mucho tiempo, una relación entre la variación de la compresibilidad del agua al añadir sales y el salting out de no-electrolitos. Este salting se interpretó como una consecuencia del aumento de la presión interna del agua al disolver un electrolito, lo cual dificulta al no-electrolito el desplazamiento de moléculas de disolvente. Tamman, (26), definió el aumento de presión interna de una solución salina mediante la presión que tendría que aplicarse para hacer que el disolvente puro tuviera las mismas propiedades, tales como compresibilidad y coeficiente de expansión térmica, que la solución salina.

McDevit y Long, (32), desarrollaron una aproximación -- teórica para calcular la energía necesaria para crear en -- contra de las fuerzas ión-disolvente, una cavidad capaz de -- acoger a una molécula de no-electrolito. Resulta así la ex -- presión siguiente para el coeficiente de salting:

$$K_S = \frac{\bar{V}^0(V_S - \bar{V}_S^0)}{2.3 B_0 RT} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\bar{V}^0}{2.3 RT} \cdot \frac{dP_e}{dc} ; \quad (\text{XVIII})$$

donde \bar{V}^0 y \bar{V}_S^0 son los volúmenes parciales del no-electrolito y electrolito a dilución infinita; V_S es el volumen molar parcial del electrolito puro. B_0 es la compresibilidad del disolvente, y $(V_S - \bar{V}_S^0)$ es la electrorrestricción del disolvente, que es proporcional a la presión efectiva, P_e , de Gibson.

La importancia de la aproximación de McDevit - Long radica no solo en que da el orden correcto de K_S , sino porque sirve para explicar los bajos valores de salting-out del Cl Li y Cl H comparados con otras sales, valores que las teorías electrostáticas puras no pueden explicar. La ecuación (XVIII) también predice los salting-in del benceno por ácido perclórico y bromuro de tetrametilamonio.

Hay que decir en contra de la teoría que las K_S teóricas comparadas con las experimentales son demasiado grandes.

En resumen McDevit-Long atribuyen el signo de K_S a la in-

fluencia de la sal sobre la estructura del disolvente. Si se comprime la estructura del disolvente, se hace más difícil introducir moléculas de no-electrolito y resulta un -- salting-out. Si por el contrario, se expande por la adición de sal, se predice un salting-in .

Scaled Partide Theory.-

Pierotti, (33), adaptó la "scaled partide theory" de Reiss y Col, (34), para describir solubilidades de no-electrolitos en agua. La ecuación de Pierotti relaciona la solubilidad a la suma de dos términos de energía libre.

- . Trabajo requerido para crear una cavidad suficientemente grande para acomodar una molécula de no-electrolito.
- . Energía de interacción entre la molécula de soluto y el disolvente circundante.

Este modelo ha predicho, con éxito, solubilidades y otras propiedades termodinámicas de no-electrolitos en solución acuosa.

Más recientemente, Shoor y Gubbins, (35), han tomado el modelo de Pierotti para obtener una ecuación de solubilidad de no-electrolitos en una solución salina. Obteniendo

resultados satisfactorios.

Masterton y Lee, (36), realizan un profundo estudio sobre la aplicabilidad de la teoría, extendiendo las derivaciones de Shoor y Gubbins para obtener una expresión general del coeficiente salting, aplicable a cualquier pareja sal-no-electrolito.

Expresión para el coeficiente salting.-

En la práctica, la ecuación de Setschenow es válida a bajas concentraciones, $C \rightarrow 0$. Para obtener una expresión para K_S , es conveniente diferenciar la ec. de Setschenow -- con respecto a la concentración.

$$K_S = - \left(\frac{d \log S}{d c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (\text{XIX})$$

Shoor y Gubbins, (35), derivaron de la teoría de la "Scaled Particle" la siguiente expresión para $\log S$.

$$-\log S = \frac{g_c}{2.3KT} + \frac{g_{c,ne}}{2.3KT} + \log KT \sum \rho_j \quad (\text{XX})$$

donde g_c es el cambio de energía libre cuando se forma una cavidad, lo suficientemente grande para albergar la molécula de no-electrolito en la solución.

$g_{c,ne}$ es la variación de energía libre de introducción del

no-electrolito en la cavidad; (incluye la energía de interacción con moléculas en las paredes de la cavidad, más -- cualquier energía asociada, (cambios de H enlazante y orientación), a la reacción de la cavidad por la presencia del no-electrolito).

ρ_j son los números de partículas de las diferentes especies j en la disolución. Esta teoría ha sido criticada por Conway y Novak, (37).

Designaremos por el subíndice 1 al no-electrolito, 2 al disolvente, 3 al catión, y 4 al anión de la sal.

Combinando las ec. XX y XX , obtenemos:

$$K_s = \left(\frac{d g_c / 2.3 k T}{d c} \right)_{c \rightarrow 0} + \left(\frac{d g_{c,ne} / 2.3 k T}{d c} \right)_{c \rightarrow 0} + \left(\frac{d \log \sum \rho_j}{d c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (\text{XXI})$$

$$= k_\alpha + k_\beta + k_\gamma$$

donde k_α , k_β y k_γ representan las contribuciones al coeficiente salting de cada uno de los tres términos de la derecha en la ec. XXI.

Por simplicidad, la derivación de k_α , k_β , y k_γ se limitará a sales 1 : 1 y no-electrolitos ligeramente solubles a 25°C.

Expresión para K_{γ}

Para no electrolitos ligeramente solubles, ρ_1 puede ser despreciado del sumatorio y escribir;

$$\sum \rho_i = \rho_2 + \rho_3 + \rho_4$$

para justificar la no introducción de ρ_1 , diremos que su dependencia con la concentración es muy pequeña comparada con la de ρ_2, ρ_3, ρ_4 . La ec. de Setschenow puede escribirse en la forma:

$$\ln \frac{\rho_i}{\rho_i^0} = -2.3 K_s \cdot C, \quad \text{ó} \quad \rho_i = \rho_i^0 e^{-2.3 K_s C}$$

donde ρ_i^0 es el nº de partículas por c.c. de no-electrolito en el disolvente puro.

Desarrollando la exponencial y reteniendo solo los dos primeros términos: $\rho_i = \rho_i^0 - 2.3 K_s \rho_i^0 C$; teniendo presente que $\rho_i^0 = \frac{N C_i^0}{1000}$, donde C_i^0 es la concentración molar del no-electrolito en el disolvente puro, tenemos que:

$$\frac{\Delta \rho_i}{\Delta C} = \frac{-2.3 K_s N C_i^0}{1000}$$

para electrolitos 1:1; $\rho_3 = \rho_4 = \frac{N C}{1000}$

siendo $N = \text{n}^\circ$ de Avogadro; y C la concentración, podemos escribir:

$$\frac{\Delta \rho_3}{\Delta C} = \frac{\Delta \rho_4}{\Delta C} = \frac{N}{1000}$$

Para no-electrolitos ligeramente solubles, C_1^0 es muy pequeño, K_S es generalmente menor que la unidad, y $2,3K_S C_1^0 \ll 1$ consecuentemente:

$$\frac{\Delta \rho_1}{\Delta c} \ll \frac{\Delta \rho_3}{\Delta c} = \frac{\Delta \rho_4}{\Delta c}$$

luego queda justificado la no inclusión de ρ_1 en $\sum \rho_j$. Si aplicamos la ecuación que define el volumen molar aparente, ϕ , a 1 c.c. de disolución, se observa que la variación de ρ_2 con la concentración, viene dada por la ecuación:

$$\rho_2 = \frac{N d_2}{M_2} \left[1 - \frac{c \phi}{1000} \right]$$

donde d_2 = densidad del disolvente puro, M_2 es el peso molecular del mismo, ϕ es el volumen molar aparente de la sal en disolución, y C su concentración.

Sustituyendo ρ_2 , ρ_3 y ρ_4 en $\sum \rho_j$, obtenemos:

$$\sum \rho_j = \frac{N d_2}{M_2} \left[1 + \frac{2c M_2}{1000 d_2} - \frac{c \phi}{1000} \right]$$

a bajas concentraciones, $C \rightarrow 0$. (C = concent. de electro-lito)

$$\ln \sum \rho_j = \ln \frac{N d_2}{M_2} + \frac{2c M_2}{1000 d_2} - \frac{c \phi}{1000}$$

Para obtener k_T , despreciamos la pequeña variación de ϕ con la C , escribimos:

$$k_T = \left[\frac{d \log Z f_i}{dc} \right] = \frac{2 M_2}{2300 d_2} - \frac{\phi_0}{2300} = 0.05 - 4.34 \cdot 10^{-4} \phi_0 \quad (\text{XXII})$$

donde ϕ_0 es el volumen molar aparente de la sal a dilución infinita, en ácido acético.

Expresión para k_{β} .

Shoor y Gubbins derivan la siguiente expresión para la energía de interacción entre una molécula de no-electrolito y las especies de la disolución que forman la cavidad:

$$\frac{g_{c,ne}}{2.3KT} = \frac{-32\pi}{9(2.3T)} \sum_{j=1}^4 \frac{\rho_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\kappa} - \frac{4\pi \rho_2 \alpha_1 \mu_2^2}{3(2.3KT) \sigma_{12}^3}$$

donde ϵ_{ij} y σ_{ij} son los parámetros de potencial de mezcla, μ_2 es el momento dipolar del acético, α_1 es la polarizabilidad del no-electrolito.

Como anteriormente, despreciamos ρ_1 y escribimos:

$$\begin{aligned} \frac{g_{c,ne}}{2.3KT} &= \frac{-32\pi}{9(2.3T)} \left[\frac{\rho_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^3}{\kappa} + \frac{\rho_3 \epsilon_{13} \sigma_{13}^3}{\kappa} + \frac{\rho_4 \epsilon_{14} \sigma_{14}^3}{\kappa} \right] - \frac{4\pi \rho_2 \alpha_1 \mu_2^2}{3(2.3KT) \sigma_{12}^3} \\ &= \frac{-32\pi}{9(2.3T)} \left[\frac{\rho_3 \epsilon_{13} \sigma_{13}^3}{\kappa} + \frac{\rho_4 \epsilon_{14} \sigma_{14}^3}{\kappa} \right] - \frac{4\pi \rho_2}{3(2.3T)} \left[\frac{8\epsilon_{12} \sigma_{12}^3}{3\kappa} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{\kappa \sigma_{12}^3} \right] \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión anterior ρ_2 , ρ_3 y ρ_4 :

$$\frac{g_{c,ne}}{2.3KT} = \frac{-32\pi Nc}{9000(2.3T)} \left[\frac{\epsilon_{13}\sigma_{13}^3}{K} + \frac{\epsilon_{14}\sigma_{14}^3}{K} \right] - \frac{4\pi Nd_2}{3(2.3T)M_2} \times$$

$$\times \left[1 - \frac{c\phi}{1000} \right] \left[\frac{8\epsilon_{12}\sigma_{12}^3}{3K} + \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{K\sigma_{12}^3} \right]$$

Si se deriva con respecto a C cuando $C \rightarrow 0$, y sustituimos valores para las distintas ctes. para el acético ($\mu_2 = 1,7 \times 10^{-18}$, $d_2 = 1,044$ T = 298°K), y teniendo en cuenta que: $\epsilon_{2j} = (\epsilon_1 \epsilon_j)^{1/2}$; $\sigma_{2j} = (\sigma_1 + \sigma_j)/2$

$$\left[\frac{d g_{c,ne}/2.3KT}{dc} \right]_{C \rightarrow 0} = K_\beta = -1.85 \cdot 10^{14} \left(\frac{\epsilon_1}{K} \right)^{1/2} \left[\alpha_3^{3/4} \cdot Z_3^{1/4} \frac{(\sigma_1 + \sigma_3)^3}{\sigma_3^3} + \right.$$

$$\left. + \alpha_4^{3/4} \cdot Z_4^{1/4} \cdot \frac{(\sigma_1 + \sigma_4)^3}{\sigma_4^3} \right] + 0.21 \cdot 10^{14} \phi_0 \left(\frac{\epsilon_1}{K} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\epsilon_2}{K} \right)^{1/2} (\sigma_1 + \sigma_2)^3 +$$

$$+ 1.12 \cdot 10^{-2} \frac{\phi_0 \alpha_1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^3}; \quad (XXIII).$$

Los valores de ϵ/k para el catión y el anión son evaluados a partir de la teoría de Marroyannis-Stephen (38);

$$\epsilon_j/k = 2.28 \cdot 10^{-8} \frac{\alpha_j^{3/2} \cdot Z_j^{1/2}}{\sigma_j^6}$$

donde α_j , (α_3 ó α_4), son las polarizabilidades del ión, Z_j es el número total de electrones del ión, y σ_j su diámetro.

Expresión para K_α

El término g_c según la teoría "Scaled Particle", (35), puede ser escrito en la forma:

$$\frac{g_c}{2.3 KT} = -\log(1 - r_3) + A \quad ;$$

$$A = \frac{3 r_2 \sigma_1}{2.3(1 - r_3)} \left[1 + \frac{r_1 \sigma_1}{r_2} + \frac{3 r_2 \sigma_1}{2(1 - r_3)} \right].$$

$$r_n = \frac{\pi}{6} \sum_j \rho_j \sigma_j^n.$$

Despreciando los términos en ρ_1 ; y sustituyendo ρ_2, ρ_3 y ρ_4 se obtiene:

$$K_\alpha = \left[\frac{d g_c / 2.3 KT}{dc} \right]_{c \rightarrow 0} = \left[\frac{-d \log(1 - r_3)}{dc} + \frac{dA}{dc} \right]_{c \rightarrow 0}$$

Obteniendo las expresiones correspondientes a $r_3, 1 - r_3$

$\log 1 - r_3, r_1, r_2$ y A ; (omitimos el desarrollo por considerarlo excesivamente largo y no de interés para nuestros fines), podemos escribir la expresión de K_α particularizada al disolvente ácido acético.

$$K_\alpha = 2.34 \cdot 10^{20} (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 3.07 \cdot 10^{-4} \phi_0 + \sigma_1 \left[7.00 \cdot 10^{20} (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 1.17 \cdot 10^{28} (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 3.72 \cdot 10^4 \phi_0 \right] + \sigma_1^2 \left[6.99 \cdot 10^{20} (\sigma_3 + \sigma_4) + 3.50 \cdot 10^{28} (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 8.63 \cdot 10^{35} (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 2.74 \cdot 10^{12} \phi_0 \right]; \quad (XX)$$

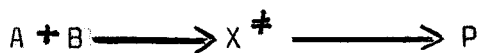
El coeficiente salting, K_S , puede ser calculado sumando k_α (ec. XXIV), k_β (ec. XXIII), y k_γ (ec. XXII).

Es interesante compararlas contribuciones relativas de los tres términos que constituyen el K_S ; k_γ es siempre una cantidad pequeña comparada con k_α y k_β , aunque puede ser importante en caso de un alto valor de ϕ_0 . En todos los casos k_α es positivo. Físicamente puede ser interpretado en la forma siguiente: el cambio de energía libre para formar la cavidad se hace más positivo al aumentar la concentración de sal; esto quiere decir, que es más difícil formar una cavidad en una disolución salina que en el disolvente puro.

Los valores de K son negativos. Físicamente se interpreta el signo negativo en la manera siguiente: una vez que la cavidad se ha formado, en la disolución salina, es más fácil introducir una molécula de no-electrolito que en el disolvente puro. En otras palabras, el no-electrolito experimenta una fuerza atractiva neta cuando las moléculas del disolvente que circundan la cavidad son sustituidas por iones de la sal.

El signo de K_S dependerá de las magnitudes relativas de k_α , k_β y en menor cuantía de k_γ .

Volviendo al apartado C): reacciones molécula-neutra—molécula-neutra, y considerando una reacción del tipo:



las ecuaciones de Brønsted y XI dan:

$$\log \frac{k}{k_0} = (K_A + K_B - K_\ddagger) C$$

Con K_i igual al parámetro del efecto de la sal sobre el coeficiente de actividad de la molécula neutra "i", cuya significación hemos discutido en lo anterior.

Efectos ES_M y teorías electrostáticas.-

Las teorías electrostáticas clásicas, basadas en el modelo de Debye y Hückel (D-H) permiten abordar el problema de los efectos cinéticos salinos. Las relaciones que se derivan son cuantitativas y se verifican en condiciones cuasi-ideales (disolvente de alta cte. dieléctrica, bajísimas concentraciones de sal).

En condiciones más reales, el modelo de D-H no es válido pudiendo achacar las derivaciones observadas, bien a lo insuficiente de las teorías, bien a un modelo cinético erróneo. El problema puede resolverse con el empleo de un modelo de solución iónica válido en el rango de concentración de sal considerado. De todas formas ésto traería consigo una ampliación del número de parámetros.

Al comienzo de esta introducción se presentó una ecuación

general entre ES_{M_i} y ES_A , y nos interesa más obtener relaciones cualitativas, ya que nuestros conocimientos actuales no nos permiten discutir con precisión todas las interacciones que se producen en el seno de una disolución. Por otra parte, la utilización de expresiones semi-empíricas de los coeficientes de actividad presentan la ventaja de tener en cuenta, al menos implícitamente, en un rango dado de concentración de sal, las interacciones más importantes ligadas a las dimensiones reales de los iones y reactivos. Pudiendo estar seguros de la validez cualitativa de las relaciones cinéticas derivadas.

La relación: $\log \frac{k}{k_0} = (K_A + K_B - K_{\neq}) C$ da cuenta de la especificidad de los efectos ES_M en soluciones de concentración media (0 - 1M).

La ecuación anterior es equivalente a la forma simplificada: $\log \frac{k}{k_0} = b [\text{sal}]$, que puede descomponerse en dos contribuciones :

$$\log \frac{k}{k_0} = (b_{el} + b_{nel}) * [\text{sal}] .$$

La ecuación anterior es de gran interés ya que nos da una seguridad razonable de la linealidad de la función $\log \frac{k}{k_0} = f [\text{sal}]$ en el rango 0 - 1 M.

Toda desviación de esta linealidad se debe buscar en la

causas siguientes:

- la reacción estudiada no es elemental.
- las sales poseen un efecto de asistencia (ES_A).

Señalemos que la especificidad de los efectos ES_M , demostrada al tener en consideración las dimensiones finitas de los iones, lleva consigo que el concepto de fuerza iónica, asociado al modelo de iones puntuales no es válido a concentraciones superiores a 0,01M para electrolitos 1:1. En consecuencia, la utilización de una sal inerte para mantener la fuerza iónica constante en medidas de reactividad da lugar a un efecto específico suplementario. Aún más, siguiendo a Dubois, (25), la sal, considerada como inerte, puede dar lugar a un efecto de asistencia (ES_A); efecto que tratamos a continuación.

II - EFFECTOS DE ASISTENCIA.-

Hemos visto que los efectos ES_M deben expresarse por una relación exponencial entre la cte. de velocidad y la concentración de sal: $\log \frac{k}{k_0} = b(\text{sal})$.

No obstante, Winstein, (39), y otros autores han postulado una ley de tipo polinomial:

$$k = k_0 \left(1 + a(\text{sal}) + b(\text{sal})^2 + \dots \right)$$

Recientemente, Perrin y Pressing, (40), han propuesto un modelo de tipo electrostático, poniendo en juego interacciones dipolo-dipolo. Esta aproximación es una extrapolación de la D-H donde los iones son sustituidos por pares de iones dipolares. (El estudio está limitado a la solvolisis en disolventes poco polares donde las sales se encuentran como pares iónicos.

Según la terminología de Dubois, utilizada por nosotros, el efecto normal de Perrin y Pressing sería un efecto ES_M debido a los pares iónicos. Estos autores dan como una interpretación, la de Winstein. Sin embargo, el modelo utilizado para el desarrollo de los cálculos, complejo activado en contacto con un par iónico, es similar al de las reacciones dipolo-dipolo- tratadas en la teorías electrostáticas clásicas. La ecuación teórica resultante es similar a la de la forma exponencial: $\log \frac{k}{k_0} = b(\text{sal})$, y mediante aproximaciones se llega a: $k = k_0 (1 + a(\text{sal}) + b(\text{sal})^2 + \dots)$

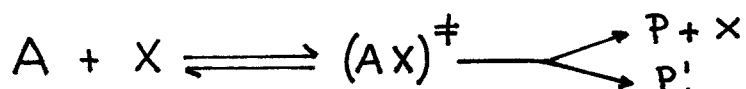
Dubois, (15), propone una aproximación menos teórica, pero más general y fenomenológica del problema. Anteriormente expusimos su expresión general de los efectos cinéticos salinos, $\Delta\Delta G_{ES}^\ddagger$, en la que además de ES_M aparece ES_A . Este término se supone que daría cuenta de las posibles transferencias de carga entre los iones y los reactivos a consecuencia del recubrimiento de sus orbitales atómicos y moleculares.

Estos efectos específicos a la distancia de contacto molecular pueden estar debidos a:

- bien al ataque químico directo del sustrato por la sal.
- bien a interacciones físicas entre la sal y el sustrato o el complejo de transición.

Para los efectos cinéticos de sal, Dubois y Col, considera simplemente que la diferencia entre asistencia física y ataque químico proviene de que el complejo de transición, conteniendo en los dos casos la sal, sea idéntico al de la reacción en ausencia de sal, ó posea uno, al menos, de los elementos de la sal.

En términos cinéticos, esta diferencia puede ser ilustrada mediante el esquema siguiente:



Este esquema es comparable al propuesto por Murrell y Pratt, (41), para reacciones elementales y basado sobre un cálculo de superficies de energía potencial según la teoría del estado de transición. Según estos autores, la descomposición del complejo de transición pasa por un intermediario simétrico que evoluciona hacia P, P' o (P + P') siguiendo las alturas de las barreras de potencial.

Estas dos posibilidades de acción de la sal, siendo ciné-
ticamente indiscernibles, las designa Dubois bajo el térmi-
no general de "efectos de asistencia" (ES_A).

Los efectos cinéticos salinos pueden clasificarse en -
cuatro categorías:

	<u>Reacción</u>	<u>Elemental</u>	<u>Compleja</u>
	ES_M	1	3
Efecto salino :			
	ES_A	2	4

EXPERIMENTAL Y RESULTADOS .

EXPERIMENTAL.-Reactivos.Acido acético glacial.-

Se utilizó AcOH glacial 100% indiferente al ácido crómico "Merck" R. a.

El contenido en agua de este reactivo se comprobó mediante el método de Karl-Fischer, encontrando un contenido en agua de 0.1-0.15% para todas las muestras empleadas.

Los recipientes que contenían el ácido se mantuvieron en un desecador con P_2O_5 .

1,4-Difenilsemicarbazida. (DFS).

Se obtuvo mezclando en éter soluciones equimoleculares de fenilhidrazina (Merck.Sint.) y fenil-isocianato (Merck.Sint.) en un baño de hielo, debido al carácter violento de la reacción. El producto obtenido se lavó repetidas veces con éter y se recristalizó con acetato de etilo.

P.F.=170°C

p-Cloranilo.- (2,3,5,6-tetradoro-p-benzoquinona). (ClOR

Reactivo Merck (p.sint.). Recristalizándose repetidas veces en ác.acético. P.F. 292°C.

FENILAZOCARBOANILIDA.-

Se obtuvo por oxidación de la DFS con MnO_2 en sulfúrico acuoso y extracción posterior con éter sulfúrico. Aunque también puede obtenerse, bien por oxidación de la DFS en solución alcohólica con cloruro férrico disuelto en agua, bien como producto de la reacción entre el p-cloranilo y la DFS en ácido acético y posterior precipitación con agua.

<u>Acetato Sódico</u>	Merck (p.a.)
<u>Formiato Sódico</u>	Merck (p.a.)
<u>Propionato Sódico</u>	Riedel (p.a.)
<u>Butirato Sódico</u>	Merck-Schuchardt(p.síntesis)

Todas las sales, excepto el butirato, se recrystalizaron en ac. AcOH, manteniéndose en desecador con P_2O_5 , con el fin de evitar su posible hidratación. El butirato sódico se recrystalizó de la siguiente forma: Se disolvió en la menor cantidad de metanol, precipitándose con éter sulfúrico. Posteriormente se lavó repetidas veces con éter; eliminándose éste bajo una lámpara.

Método experimental.-

En la bibliografía se exponen varias técnicas para el seguimiento de reacciones de transferencia de hidrógeno. Jackman, Brande y Linstead, (10), siguen la evolución de -

la reacción, tomando muestras de la mezcla reaccionante y valorando la quinona que no ha reaccionado con cloruro titanoso o sulfato amónico cérico.

Dimroth, (43), emplea un método colorimétrico, en el que se compara un producto o reactivo coloreado con patrones que previamente se han preparado.

Hemos escogido un método espectrofotométrico para seguir la evolución de la reacción.

De los dos productos que se producen al reaccionar p-cloranilo (coloreado) y DFS (incoloreado), uno de ellos, la fenilazocarboanilida, tiene color. Aprovechando esta circunstancia, medimos las D.O. en la región visible y a una longitud de onda apropiada para seguir sin interferencias del reactivo coloreado, p-cloranilo, la reacción.

Estabilidad.-

Tanto las disoluciones de los reactivos sin sales, como con sales mostraron la estabilidad suficiente en el margen de su utilización.

Coeficiente de extinción molar.-

Comprobamos que la sustancia que nos ha servido para se

guir la reacción, fenilazocarboanilida, cumplía la ley de Beer-Lambert en el margen de concentración y temperatura ensayados. Obteniendo un $\xi = 205.5$ a una longitud de onda de 490 n.m.

coeficiente de correlación: 0.9999

ordenada en el origen: 0.006.

Instrumental.-

Las medidas de absorbancia se han realizado en un espectrofotómetro Beckman DBG7, que actúa como de doble haz. Este instrumento lleva incorporado en la cámara de cubetas un circuito de termostatación, que está unido a un termostato auxiliar, el cuál nos permitía trabajar a temperatura constante. Con el fin de que el control de temperaturas fuese más ajustado, utilizamos cubetas termostatables, (Perkin-Elmer). Estas cubetas llevan una camisa que permite la circulación del fluido termostatizador. Con este sistema obtuvimos una precisión en temperatura de ± 0.1 °C.

El Beckman DBG7. presenta una salida opcional para registrador (señal de 100 mV. para el total de escala), lo que facilita el seguimiento.

En aquellos casos que necesitábamos una mayor precisión el registrador fué sustituido por un voltímetro digital--

Hewlett Packard, modelo 34698, cuyo margen de error en las lecturas (rango 100 mV) se estima en $\pm 0,2\%$.

Cálculos y resultado.-

La ecuación de velocidad para la reacción que nos ocupa es:

$$-\frac{d(\text{ClOR})}{dt} = k(\text{ClOR})(\text{DFS})$$

donde ClOR representa al cloranilo y DFS a la 1,4-Difenilsemicarbazida.

Como inicialmente las concentraciones de ClOR y DFS son iguales, la ecuación de velocidad quedaría:

$$-\frac{d(\text{ClOR})}{dt} = k(\text{ClOR})^2$$

La integración de esta ecuación entre los límites "a" y "a'"; siendo "a" igual a la concentración inicial de ClOR a tiempo cero y "a'" la concentración a un tiempo dado t.:

$$\frac{1}{a'} - \frac{1}{a} = k.t.$$

y teniendo presente que por cada mol de ClOR se produce un mol de FAC (fenilazocarboanilida), si llamamos x a la concentración de esta última (dato experimental) nos queda:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k.t.$$

Según la expresión anterior, si representamos $\frac{1}{a-x}$

frente a t , obtendremos una recta cuya pendiente será k , constante de velocidad de segundo orden, y de ordenada en el origen $\frac{1}{a}$.

La representación gráfica de nuestros datos experimentales se adapta satisfactoriamente a este tipo de rectas.

A continuación exponemos los resultados experimentales obtenidos.

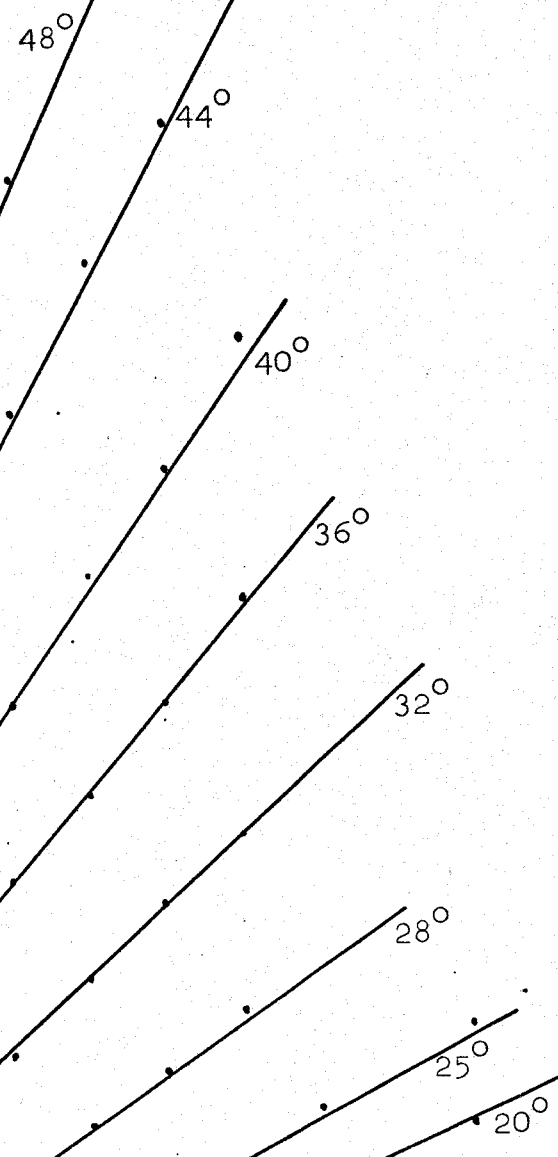
$$\frac{1}{a-x}$$

Clor+DFS

Figura 1

400
350
300
250
200

4 8 12 16 20 24 28
Tiempo(min)



p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida

Concentración inicial: (CLOR) = 5×10^{-3} M

VALORES DE $k = k_0$ EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T ₀ C	Valores de $k \cdot 10^4$	4 + log k	4 + log k frente $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	371	2,5694	coeficiente correlación: 0,9999
25	535	2,7283	t de "student": 293,42
28	657	2,8176	pendiente: -0,0268
32	862	2,9355	ordenada: 11,7330
36	1,111	3,0455	
40	1,437	3,1575	
44	1,833	3,2632	$E_A = 12,28 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
48	2,362	3,3733	

p-cloraniolo + 1, 4-difenilsemicarbazida + formiato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} M; HCOONa = 0,1 M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

 T_oC Valores de k 10⁴ 4 + log k 4 + log k frente 1/T (°K⁻¹)

20	0,804	2,9055	
25	1,088	3,0367	coeficiente de correlación: 0,9993
28	1,260	3,1006	t de Student: 60,49
32	1,608	3,2063	pendiente: -0,0225
36	2,073	3,3166	$E_A = 10,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
40	2,441	3,3876	
44	3,081	3,4887	

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + formiato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = (DFS) = 5×10^{-3} M; HCOONa = 0,3 M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ I SEG}^{-1}$

T ^o C	k 10 ⁴	4 + log k	4 + log k frente a 1/T ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	1,089	3,0371	
25	1,510	3,1791	coeficiente de correlación: 0,9997
28	1,749	3,2428	t de "student" : 94,27
32	2,225	3,3474	pendiente : -0,0228
36	2,807	3,4483	
40	3,497	3,5437	
44	4,240	3,6274	

$$E_A = 10,4 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + formiato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} ; HCOONa = 0,5 M.

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ l SEG}^{-1}$

T _o C	Valores de k 10^{-4}	4 + log k	4 + log k frente $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	1,651	3,2176	coeficiente de correlación: 0,9998 t de Student: 131,42 pendiente: -0,0226
25	2,240	3,3503	
28	2,658	3,4245	
32	3,346	3,5245	
36	4,240	3,6274	
40	5,139	3,7109	
44	6,353	3,8030	

$E_A = 10,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

p-cloraniolo + 1, 4-difenilsemicarbazida + formiato sódico

Concentración inicial: (ClOR)=(DFS)= $2,5 \times 10^{-3}$ M; HCOONa= 0,7 M.

Valores de k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ l SEG}^{-1}$

T°C	k 10^4	4 + log k	4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	2786	3,4450	
25	3832	3,5835	coeficiente de correlación: 0,9995
28	4612	3,6638	t de Student: 73,12
32	5672	3,7537	pendiente: -0,0240
36	7485	3,8742	
40	9455	3,9757	$E_A = 11,0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
44	11549	4,0625	

p-cloraniolo + 1, 4-difenilsemicarbazida + formiato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = (DFS) = $2,5 \times 10^{-3}$ M; HCOONa = 0, 9 M.

VALORES DE k EN MOL⁻¹ L SEG⁻¹

T ^o C	k 10 ⁴	4 + log k	4 + log k frente a 1/T (°K ⁻¹)
20	3835	3,5837	
25	5240	3,7194	coeficiente de correlación: 0,9988
28	6072	3,7833	t de Student : 45,42
32	8050	3,9058	pendiente: -0,0224
36	9753	3,9891	
40	12153	4,0846	$E_A = 10,2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
44	14270	4,1544	

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + acetato sódico

Concentraciones iniciales: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,1$ M.

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T °C	k 10^4	4 + log k	4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	715	2,8543	
25	977	2,9901	
28	1176	3,0704	
32	1455	3,1628	
36	1983	3,2973	
40	2296	3,3609	
44	2734	3,4368	

coeficiente de correlación: 0,9974

t de Student : 31,07

pendiente : -0,0229

$$E_A = 10,5 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + acetato sódico

Concentraciones iniciales: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,3$ M

VALORES DE k EN MOL^{-1} l SEG^{-1}

T^oC k 10^4 4 + log k 4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)

20	1089	3,0370	coeficiente de correlación: 0,9999
25	1491	3,1737	
28	1792	3,2533	t de Student: 241,42
32	2306	3,3628	pendiente: -0,0237
36	2876	3,4587	$E_A = 10,8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
40	3617	3,5583	
44	4469	3,6502	

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + acetato sódico

Concentraciones iniciales: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,5$ M

VALORES DE k EN MOL^{-1} l SEG^{-1}

T ^o C	k 10 ⁴	4 + log k	4 + log k frente a 1/T ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	1909	3,2808	
25	2655	3,4242	coeficiente de correlación: 0,9970
28	3128	3,4954	t de Student: 28,93
32	4299	3,6334	pendiente: -0,0247
36	5089	3,7066	
40	7068	3,8493	
44	7959	3,9009	

$$E_A = 11,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + acetato sódico

Concentraciones iniciales: (ClOR) = $2,5 \times 10^{-3}$ M; $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,7$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ l SEG}^{-1}$

T °C	k 10^4	4 + log k	4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	2868	3.4575	
25	4044	3.6069	
28	5003	3.6993	
32	6566	3.8173	
36	8070	3.9069	
40	10288	4,0124	
44	14108	4,1495	

coeficiente de correlación: 0,9990

t de Student: 49,66

pendiente: -0,0261

$$E_A = 11,9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + acetato sódico

Concentraciones iniciales: (ClOR) = $2,5 \times 10^{-3}$ M; $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,9$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T^oC k 10⁴ 4 + log k 4 + log k frente a 1/T (°K⁻¹)

20	4190	3,6222	coeficiente de correlación: 0,9985 t de Student: 40,46 pendiente: -0,0301
25	6099	3,7853	
28	7532	3,8769	
32	10498	4,0211	
36	13015	4,1145	
40	18662	4,2710	
44	25577	4,4078	

$$E_A = 13,7 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + propionato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} = 0,1$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T °C	$k \cdot 10^4$	$4 + \log k$	$4 + \log k$ frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	784	2,8943	
25	1068	3,0287	coeficiente de correlación: 0,9999
28	1276	3,1057	t de Student: 134,53
32	1589	3,2013	pendiente: -0,0225
36	1998	3,3005	
40	2454	3,3898	$E_A = 10,2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
42	2988	3,4754	

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + propionato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} = 0,3$ M.

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T $^{\circ}$ C	k 10^4	4 + log k	4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	1003	3,0014	
25	1362	3,1342	
28	1619	3,2093	
32	2044	3,3106	
36	2598	3,4147	
40	3235	3,5098	
44	3983	3,6002	

coeficiente de correlación = 0,9999

t de Student: 244,02

pendiente: -0,0232

$$E_A = 10,6 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + propionato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} = 0,5$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T^oC k 10⁴ 4 + log k 4 + log k frente a 1/T (°K⁻¹)

20	1901	3,2789	
25	2655	3,4242	
28	3199	3,5050	
32	4067	3,6093	
36	5149	3,7117	
40	6952	3,8421	
44	8356	3,9220	

coeficiente de correlación: 0,9993

t de Student: 60,17

pendiente: -0,0251

$$E_A = 11,4 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + propionato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} = 0,7$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T ^o C	k 10 ⁴	4 + log k	4 + log k frente a 1/T (°K ⁻¹)
20	3077	3,4882	
25	4211	3,6244	
28	5160	3,7127	
32	6448	3,8094	
36	8272	3,9176	
40	10410	4,0175	
44	12887	4,1102	

coeficiente de correlación: 0,9999

t de Student: 156,91

pendiente: -0,0241

$E_A = 11,0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + propionato sódico

Concentración inicial: (CLOR) = $(DFS) = 2,5 \times 10^{-3}$ M; $CH_3CH_2COONa = 0,9$ M

VALORES DE k EN $MOL^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T ^o C	k 10 ⁴	4 + log k	4 + log k frente a 1/T ($^{\circ}K^{-1}$)
20	4734	3,6753	
25	6854	3,8360	coeficiente de correlación: 0,9984
28	8409	3,9247	t de Student: 40,09
32	11625	4,0654	pendiente: -0,0264
36	14144	4,1506	
40	18737	4,2727	$E_A = 12,1 \frac{Kcal}{mol}$
44	22516	4,3525	

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + butirato sódico

Concentración inicial: (CLOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa} = 0,1$ M

VALORES DE k EN MOL^{-1} L SEG^{-1}

T°C k 10^4 4 + log k 4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)

20	775	2,8896	
25	1131	3,0018	coeficiente de correlación: 0,9990
28	1248	3,0964	t de Student: 52,14
32	1591	3,2016	pendiente: -0,0232
36	1947	3,2894	
40	2396	3,3795	
44	3109	3,4927	

$$E_A = 10,6 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + butirato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa} = 0,3$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ l SEG}^{-1}$

T °C	k 10^4	4 + log k	4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
20	1099	3,0412	
25	1482	3,1711	
28	1862	3,2701	
32	2287	3,3593	
36	2795	3,4464	
40	3600	3,5564	
44	5037	3,7021	

coeficiente de correlación: 0,9967

t de Student : 27,73

pendiente: -0,0247

$E_A = 11,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

p-cloranilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + butirato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = $2,5 \times 10^{-3}$ M; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa} = 0,5$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ SEG}^{-1}$

T°C k 10^4 4 + log k 4 + log k frente a $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)

20	2277	3,3573	
25	2967	3,4723	
28	3379	3,5288	
32	4313	3,6348	
36	5641	3,7514	
40	7312	3,8640	
44	9157	3,9618	

coeficiente de correlación: 0,9970

t de Student: 2946

pendiente: -0,0238

$$E_A = 10,8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

p-cloraniilo + 1, 4-difenilsemicarbazida + butirato sódico

Concentración inicial: (ClOR) = 5×10^{-3} M; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa} = 0,7$ M

VALORES DE k EN $\text{MOL}^{-1} \text{ L SEG}^{-1}$

T ^o C	k 10 ⁴	4 + log k	4 + log k frente a 1/T (°K ⁻¹)
20	3697	3,5678	
25	5417	3,7337	coeficiente de correlación: 0,9999
28	6639	3,8221	t de Student: 286,99
32	8889	3,9489	pendiente: -0,0283
36	11700	4,0682	
40	15408	4,1876	$E_A = 12,9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
44	20013	4,3013	

Energías de activación.-

El cálculo de las energías de activación se ha realizado a partir de la ecuación de Arrhenius que relaciona la cte. de velocidad con la temperatura.

$$k = A. \exp. (-E_A/RT)$$

Tomando logaritmos y ordenando:

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T}$$

expresión que corresponde a una recta, y $y = m \cdot x + r$, de cuya representación gráfica podemos obtener la pendiente, y de ésta, la energía de activación (E_A). La ordenada en el origen nos dará el logaritmo del factor de frecuencia.

$$E_A = - (\text{pendiente}) \times 4,576 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$$

$A = \text{antilog} (\text{ord. origen}) = \text{factor de frecuencia}$

Las energías de activación, tanto para la muestra sin sales, como con sales, se han obtenido a partir de las ctes. de velocidad a diferentes temperaturas (dato experimental). Después, mediante un análisis de regresión lineal y aplicando la ec. de Arrhenius se han obtenido los siguientes resultados:

ENERGIA DE ACTIVACION APARENTE (Kcal. mol⁻¹)

Muestra en blanco	: 12,2
HCOONa 0,1 M	: 10,3
HCOONa 0,3 M	: 10,4
HCOONa 0,5 M	: 10,3
HCOONa 0,7 M	: 11,0
HCOONa 0,9 M	: 10,2
CH ₃ COONa 0,1 M	: 10,5
CH ₃ COONa 0,3 M	: 10,8
CH ₃ COONa 0,5 M	: 11,3
CH ₃ COONa 0,7 M	: 11,9
CH ₃ COONa 0,9 M	: 13,7
CH ₃ CH ₂ COONa 0,1 M	: 10,2
CH ₃ CH ₂ COONa 0,3 M	: 10,6
CH ₃ CH ₂ COONa 0,5 M	: 11,4
CH ₃ CH ₂ COONa 0,7 M	: 11,0
CH ₃ CH ₂ COONa 0,9 M	: 12,1
CH ₃ (CH ₂) ₂ COONa 0,1 M	: 10,6
CH ₃ (CH ₂) ₂ COONa 0,3 M	: 11,3
CH ₃ (CH ₂) ₂ COONa 0,5 M	: 10,8
CH ₃ (CH ₂) ₂ COONa 0,7 M	: 12,9

Otros parámetros cinéticos: entalpía libre de activación, entalpía y entropía de activación a 25°C.-

La cte. de velocidad se relaciona con la entalpía libre de activación, según la teoría de las velocidades absolutas, mediante la expresión:

$$k = \frac{K \cdot T}{h} \exp. (- \Delta G^\ddagger / RT)$$

donde k, K y h son, respectivamente, las ctes. de velocidad, Boltzman y Planck.

Tomando logaritmos y ordenando:

$$\Delta G^\ddagger = 2.303 RT (\log \frac{KT}{h} - \log k)$$

expresión que permite el cálculo de la entalpía de activación a partir de la cte. de velocidad.

La entalpía libre de activación se relaciona con la entalpía y entropía de activación mediante la expresión:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

y puesto que para una reacción como la que nos ocupa en la que el complejo activado permanece en disolución:

$$\Delta S^\ddagger = \frac{E_a - \Delta G^\ddagger}{T} - R$$

Expresión que nos permite calcular la entropía de activación. La entalpía de activación podrá calcularse a par-

tir de:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T\Delta S^\ddagger$$

Resultados.-

En la tabla, que a continuación se expone, se indican los resultados obtenidos para los parámetros cinéticos que se han comentado, para la muestra en blanco y las diferentes sales ensayadas a 25°C.

(25°C)	$\Delta G^\neq \left(-\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta S^\neq \left(\frac{\text{cal}}{\text{°Kmol}} \right)$	$\Delta H^\neq \left(-\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$
HCOONa 0,1 M	18,7	-30,3	9,6
" 0,3 M	18,5	-29,3	9,7
" 0,5 M	18,3	-28,9	9,6
" 0,7 M	18,0	-25,5	10,4
" 0,9 M	17,8	-27,5	9,6
CH ₃ COONa 0,1 M	18,8	-29,9	9,8
" 0,3 M	18,5	-28,0	10,1
" 0,5 M	18,2	-25,2	10,6
" 0,7 M	17,9	-22,3	11,2
" 0,9 M	17,7	-15,5	13,0
CH ₃ CH ₂ COONa 0,1 M	18,7	-30,7	9,5
" 0,3 M	18,6	-28,9	9,9
" 0,5 M	18,2	-24,5	10,8
" 0,7 M	17,9	-25,3	10,3
" 0,9 M	17,6	-20,6	11,4
CH ₃ (CH ₂) ₂ COONa 0,1 M	18,8	-29,5	10,0
" 0,3 M	18,5	-26,3	10,6
" 0,5 M	18,1	-26,7	10,1
" 0,7 M	17,8	-18,4	12,3
Blanco:	19,2	-25,4	11,6

VOLUMENES MOLALES PARCIALES A DILUCION INFINITA EN ACIDO ACETICO

Volúmenes molales parciales a dilución infinita en ácido acético.-

El volumen molar aparente se define por la relación:

$$\phi = \frac{V - n_1 \cdot \bar{V}_1^0}{n_2} \quad T, P \text{ constantes}$$

donde V es igual al volumen de disolución conteniendo n_1 moles de disolvente, n_2 moles de soluto y \bar{V}_1^0 es el volumen molar del disolvente puro a T y P dados.

$\bar{V}_1^0 = \frac{M_1}{d^0}$; donde M_1 es el peso molecular del disolvente y d^0 es su densidad.

Ya que $\bar{V} = n_2 \phi + n_1 \bar{V}_1$, el volumen molar parcial del electrolito, 2, y disolvente, 1, vienen dados por las ecuaciones:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = \phi + n_2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$$

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \frac{1}{n_1} \left[n_1 \bar{V}_1^0 - n_2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial n_2} \right) \right]_{T, P, n_1}$$

En términos de densidad, d ; pesos moleculares, M_1 y M_2 , del disolvente y el soluto, el volumen molar aparente viene dado por:

$$\phi = \frac{1}{n_2} \left(\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{d} - n_1 \bar{V}_1^0 \right)$$

Si usamos escala de concentración molal, $n_2 = m$, y $n_1 = n^0$ de moles de disolvente en 1000 gr.

$$\phi = \frac{1}{m} \left(\frac{1000 + m M_2}{d} - \frac{1000}{d_0} \right)$$

$$= \frac{1000 (d_0 - d)}{m \cdot d_0 \cdot d} + \frac{M_2}{d}$$

donde "d₀" es la densidad del disolvente puro y "d" la densidad de la solución.

La expresión anterior nos permitirá calcular los volúmenes molales aparentes de las distintas sales a diferentes concentraciones. A partir de éstos, averiguaremos ϕ a dilución infinita, ϕ^0 , mediante extrapolación; para ello utilizaremos la ecuación de Massón: (44),:

$$\phi = \phi^0 + S_v \cdot c^{1/2}$$

donde ϕ^0 es el volumen molal aparente a dilución infinita y S_v es la pendiente experimental que depende del tipo de electrolito y carga.

Densidades.-

Las densidades de las distintas disoluciones de electrolitos se han realizado mediante un picnómetro. Para mayor exactitud se han empleado dos picnómetros tipo Weld, de aproximadamente 50 c.c. de capacidad y cuello estrecho. Para realizar las medidas, se dispuso de un baño (HETO. Ultratermostato. Tipo OSE 625) perfectamente limpio y lle

no de agua destilada, la cual se renovaba con frecuencia para evitar la posible alteración de los picnómetros. Todas las experiencias se realizaron a 25°C.

Los picnómetros desengrasados y limpios, se calibraron con agua destilada para conocer sus volúmenes a 25°C, a continuación se fueron midiendo las distintas densidades. Especial cuidado, se prestó al tiempo de estancia de los picnómetros antes de la pesada, que se procuró fuera igual en todas las medidas.

Las pesadas se realizaron en una balanza Analítica Digital Sartorius 2400, mediante el método diferencial.

Resultados.-

$$\bar{d} (\text{AcOH}) = 1,04412 \pm 1-5 \times 10^{-5}$$

Formiato Sódico.-

<u>molalidad</u>	<u>$\bar{d} (1-5 \times 10^{-5})$</u>	<u>$\phi \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol.}} \right)$</u>
0.0303	1.04494	40.28
0.0504	1.04608	29.41
0.0711	1.04715	26.97
0.0906	1.04801	25.65
0.1103	1.04884	25.76

Acetato Sódico.-

<u>m (10⁻⁴)</u>	<u>\bar{d} (1-5x10⁻⁵)</u>	<u>ϕ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)</u>
0.0199	1.04456	52.25
0.0404	1.04539	46.97
0.0606	1.04632	45.16
0.0805	1.04702	44.39
0.1000	1.04792	43.54

Propionato Sódico.-

<u>m (10⁻⁴)</u>	<u>\bar{d} (1-5x10⁻⁵)</u>	<u>ϕ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol.}}$)</u>
0.0205	1.04434	82.13
0.0405	1.04513	69.06
0.0607	1.04582	66.20
0.0815	1.04664	63.48
0.1007	1.04733	62.57

Butirato Sódico.-

<u>m (10⁻⁴)</u>	<u>\bar{d} (1-5x10⁻⁵)</u>	<u>ϕ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol.}}$)</u>
0.0200	1.04438	93.49
0.0406	1.04507	83.90
0.0596	1.04564	81.92
0.0800	1.04639	79.23
0.1000	1.04725	76.49

Cálculos.-

Representando ϕ frente a $C^{1/2}$, tomando únicamente las cuatro últimas concentraciones, obtenemos rectas que se ajustan a la ecuación de Massón: $\phi = \phi^0 + S_v \cdot C^{1/2}$; las ordenadas en el origen nos dan los volúmenes molales aparentes a dilución infinita, .

Los resultados obtenidos, que expondremos a continuación, no tienen gran exactitud, no obstante, solo nos interesa una estimación, ya que para nuestros fines, como indicaremos en la discusión de los resultados es suficiente.

 ϕ^0 para las distintas sales en AcOH.-

Formato Sódico: 36,8 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$

Acetato Sódico: 59,2 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$

Propionato Sódico: 80,2 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$

Butirato Sódico: 97,2 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$

Polarizabilidades y Radios.-1,4-Difenilsemicarbazida.-Radio.-

Se determinó el radio de la DFS utilizando la fórmula

de Einstein, (45), para el radio hidrodinámico:

$$r_h = \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{3.3 \pi \cdot c \cdot N_A} \right)^{1/3}$$

donde η = viscosidad de la disolución, η_0 del disolvente - empleado, N_A = nº de Avógrado, c = concentración ($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$), π = cte.

Resultados.-

Las experiencias se han realizado a la temperatura de 25°C empleando un viscosímetro tipo Cannon-Fenske, serie 25 (Protón).

	\bar{t} (seg.)	d (gr/cm ³)	η (cp)
H ₂ O	33,35	0,9970	0,890
AcOH	39,50	1,0435	1,110
DFS(0,072M)	41,80	1,0465	1,178

Aplicando la fórmula de Einstein obtendremos un valor de: $r = 5,04\text{Å}$.

Polarizabilidad.-

La refracción molar se define como:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

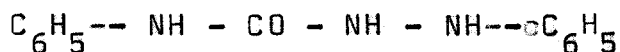
donde "n" es el índice de refracción, "M" el peso molecular, "d" la densidad (gr/cc.) y $\frac{M}{d}$ es el volumen ocupado por un mol. de sustancia. Las unidades de Rm serán cm^{-3} .

Rm, es, en primera aproximación, independiente de la temperatura ó estado físico; y proporciona una medida del volumen total (sin espacio libre) de las moléculas de un mol.

Para un gran número de compuestos, Rm es, aproximadamente, aditivo para los enlaces presentes en la molécula.

Usando las medidas realizadas por Vogel, publicadas en Journal of the Chemical Society, 1948, y tomadas de Handbook of Chemistry and Physics, 53 ed. (1972-73).

Cálculos.-



Contribución de grupo a Rm en la DFS.-

		<u>veces que se repiten</u>	<u>total</u>
-C ₆ H ₅	25,463	2	50,925
=O	2,122	1	2,122
C	2,591	1	2,591
(arom) N	3,550	2	7,100
H	1,028	3	3,084

$$\begin{array}{r} \text{(alifático)} \\ \text{(secundario)} \end{array} N \quad 2,582 \quad 1 \quad \underline{2,582}$$

$$R_m = 68,404$$

Una vez obtenida la R_m , podemos relacionarla con la polarizabilidad a partir de la ecuación Lorenz-Lorentz:

$$R_m = \frac{4}{3} \pi \alpha N_A ; \quad \alpha = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{R_m}{N_A}$$

donde α = polarizabilidad; N_A = nº de AVOgadro y π = cte.

Sustituyendo valores: $\underline{\underline{\alpha = 27,12 \text{ \AA}^3}}$

p-CLORANILO.-

Polarizabilidad.-

Se ha utilizado el mismo procedimiento teórico que el empleado en la DFS.

Cálculo.-

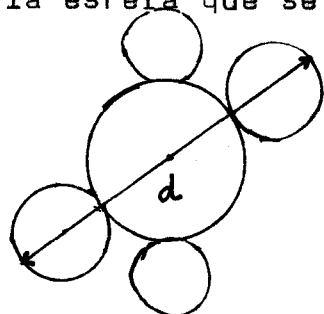
<u>Contribuciones de grupo a R_m</u>		<u>veces que se repiten</u>	<u>tota</u>
—Cl	5,844	4	23,37
= O	2,122	2	4,24
—C	2,591	4	10,36
= C	1,575	2	3,15
			<u>$R_m = 41,13$</u>

$$\alpha = 16,31 \text{ \AA}^3$$

Radio.-

El radio del p-cloranilo lo hemos calculado a partir de su estructura cristalina mediante dos procedimientos:

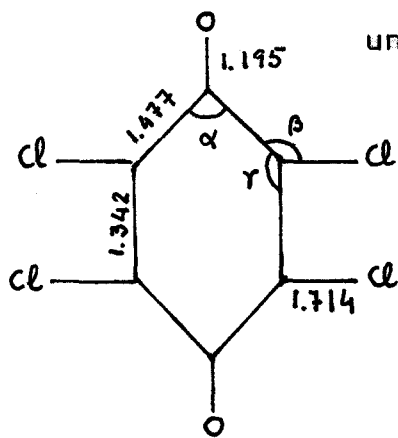
1º) Si consideramos la estructura del cloranilo como la esfera que se representa en la figura podemos calcular la distancia "d" utilizando los



datos referentes, a las distancias y ángulos obtenidos por B. Rees (Acta Cryst. 1970, B. 26, 1311), y que exponemos a continuación, mediante consi-

deraciones geométricas. Las cuales nos llevan a obtener

un valor para $d = 6,29\text{A}$.



$$\hat{\alpha} = 117,3^\circ$$

$$\hat{\beta} = 116,2^\circ$$

$$\hat{\gamma} = 121,4^\circ$$

2º) También puede terminarse construyendo un modelo cristalino que utiliza las esferas intermoleculares de los átomos que constituyen la sustancia, (A.I. Kitaigorodkii Organic Chemical Crystallography. Consultants Bureau - New York, 1961);

Estas esferas intermoleculares de radios iguales al radio intermolecular tienen su centro en el centro atómico. El término "radio"intermolecular" se usa, en lugar de radio de Van der Waals, para indicar la esfera de acción. - Esto es un punto importante, ya que los espaciados intramoleculares entre átomos no enlazados entre si, pueden ser menores que la suma del radio intermolecular. Esto únicamente determina la forma externa de la molécula.

A continuación exponemos los radios intermoleculares que vamos a utilizar:

$$R_0 = 1,36; R_{Cl} = 1,78; R_C = 1,80.$$

Cuando las posiciones de los centro atómicos se han establecido, se dibujan esferas intermoleculares. La superficie externa producida por la intersección de las esferas define la forma y el volumen de la molécula.

Es conveniente calcular los volúmenes de los átomos que constituyen la molécula, cuya suma nos dará el volumen deseado, y a partir de éste el radio (suponiendo que es una esfera).

Los volúmenes de los átomos constituyentes de la molécula se determinará mediante la expresión:

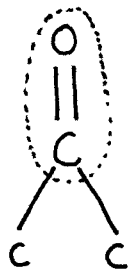
$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i)$$

donde R es el radio intermoleculár del átomo considerado, R_i es el radio de algún otro enlazado a él, separado por una distancia d_i ; $h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2 d_i}$

Cálculos.-

Tomando los parámetros cristalinos necesarios para el p-cloranilo: $d_{c=O} = 1,195$; $d_{c-c} = 1,477$; $d_{c=c} = 1,342$

$d_{c-cl} = 1,714$, calcularemos, a título de ejemplo, uno de los volúmenes que se forman :

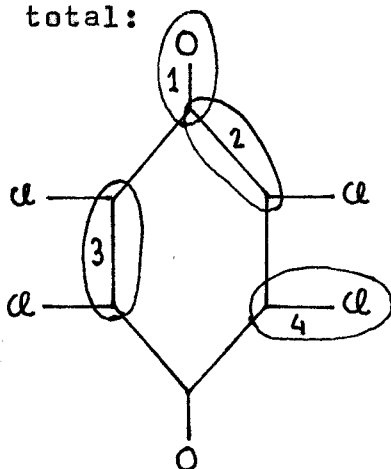


$$R_O = 1,36 \quad ; \quad R_C = 1,8$$

$$h_i = 1,8 - \frac{1,8^2 + 1,195^2 - 1,36^2}{2 \times 1,195} = 0,625$$

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi \times 1,8^3 - \frac{2}{3} \pi \times 0,625^2 (3 \times 1,8 - 0,625) = 1,923$$

Si extendemos el cálculo a toda la molécula de p-cloranilo, obtendremos las siguientes contribuciones al volumen total:



$$\Delta V_1 = 11,234$$

$$\Delta V_2 = 8,575$$

$$\Delta V_3 = 5,114$$

$$\Delta V_4 = 10,219$$

$$\sum \Delta V_i = 2 \Delta V_1 + 4 \Delta V_2 + 2 \Delta V_3 + 4 \Delta V_4 = 107,948$$

$$\sum \Delta V_i = \text{volumen de la molécula} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = 2,95 \text{ \AA} ; \text{ diámetro} = 5,90 \text{ \AA}$$

El valor obtenido, 5,9Å, difiere poco del calculado mediante el simple modelo geométrico considerado anteriormente ((6,29A)).

Ácido Acético.-

Varios métodos pueden ser empleados para determinar el radio de la molécula de acético. Existiendo en la bibliografía datos que nos ahorran el aplicarlos.

Hemos tomado el radio del acético obteniendo a partir de medidas de compresibilidad de líquidos puros, usando la ecuación de Carnahan y Starling, (46). Este método nos proporciona un valor para el diámetro de 4,23Å.

Ión Sodio(Na⁺).-

Radio y polarizabilidad.-

Se han tomado los valores dados por B.E. Conway y utilizados por Masterton (36), en su trabajo sobre coeficientes Salting a partir de SPT (Scaled Particle Theory).

$$r = \text{radio} = 0,95 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \text{polarizabilidad} = 0,21 \times \text{\AA}^3$$

Formiato y ACETATO.

Los radios y las polarizabilidades de los aniones formiato y acetato han sido tomados de los trabajos realizados por Khimenko y Dutsyk, (47).

Estos autores determinan radios y polarizabilidades, a partir de índices de refracción y densidades, haciendo uso de la función de Böttcher. Llegando a la conclusión en su trabajo que los radios y polarizabilidades de los aniones ensayados son casi independientes del catión elegido.

Exponemos a continuación los valores que obtienen y -- que posteriormente emplearemos:

	$\alpha (\text{Å}^3)$	$r (\text{Å})$
HCOO^-	2,33	1,24
CH_3COO^-	3,88	1,59

Propionato y Butirato.-

Radio y Polarizabilidad

En la bibliografía no existen los radios, ni las polarizabilidades de los aniones propionato y butirato, por lo que hemos empleado el procedimiento seguido por Khimenko y Dutsyk, en su trabajo sobre aniones de ácidos carbo-

xilícos (47), para calcularlos.

Las medidas refractométricas permiten la estimación simultánea de la polarizabilidad y el radio de las especies en solución. En el cálculo de las refracciones y polarizabilidades, la fórmula de Lorenz-Lorenz, obtenida teniendo en cuenta la fuerza debida al campo interno que actúa sobre las especies en la solución, es la más empleada:

$$\sum_n N_n \alpha_n = \frac{3(n^2-1)}{4\pi(n^2+2)}$$

donde N_n es el número de especies por unidad de volumen, α_n es la polarizabilidad de las especies, "n" es el índice de refracción de la mezcla y $\pi = \text{cte.}$

Según Böttcher (48), cuando se tiene presente la fuerza promedia debida al campo interno, la aplicabilidad de la fórmula de Lorenz-Lorenz se llega a la conclusión incorrecta de que la refracción varía con la concentración. Suponiendo que la polarizabilidad y el radio son propiedades constantes de las especies, Böttcher propuso una fórmula transformada que tiene presente la fuerza del campo interno que actúa sobre las especies consideradas del tipo:

$$\sum_n \frac{N_n \alpha_n}{1-f_n \alpha_n} = \frac{(n^2-1)(2n^2+1)}{12\pi n^2} \quad (1) \quad ; \quad f_n = \frac{1}{r_n^3} \cdot \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \quad (2).$$

siendo r_n el radio de las especies, y los símbolos restan

tes teniendo el mismo significado que anteriormente.

La expresión (2) fue transformada por Böttcher como sigue:

$$\frac{1}{\alpha_n^*} = \frac{1 - f_n \alpha_n}{\alpha_n} = \frac{1}{\alpha_n} - \frac{1}{r_n^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

proponiendo un método para el cálculo de las polarizabilidades y radios de moléculas e iones.

Si representados $\frac{1}{\alpha_n^*}$ frente a $\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$ obtenemos una línea recta, cuya pendiente permite calcular el radio de la especie y cuya ordenada es el recíproco de la polarizabilidad.

Los valores de $\frac{1}{\alpha_n^*}$ para una especie dada en una disolución puede calcularse mediante (1), pero con la condición de que los radios y polarizabilidades de todas las especies presentes restantes sean conocidas.

Para calcular el radio de los aniones propionato y butirato se han utilizado los índices de refracción y densidades de disoluciones de propionato sódico y butirato sódico que aparecen en "International Critical Tables (1928)".

Cálculos.-Propionato Sódico.-

C	Moles litro	d gr/c.c.	n_D
	0,5	1,0170	1,3392
	1	1,0347	1,3455
	2	1,0689	1,3580
	4	1,1324	1,3805

Nomenclatura empleada.-

N_1 = nº de iones de Na^+ en la disolución.

N_2 = nº de moléculas de disolvente en la disolución.

$$A = \frac{2 n_D^2 - 2}{2 n_D^2 + 1} ; \text{ siendo } n_D = \text{índice de refracción.}$$

N_3 = número de iones de $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{COO}^-$ en la disolución = N_1

$$a_1 = \frac{N_1 \alpha_1}{1 - f_1 \alpha_1} ; \text{ siendo } \alpha_1 = \text{polarizabilidad } \text{Na}^+ = 0,21 \text{ \AA}^3.$$

$$f_1 = \frac{A}{r_1^3}$$

r_1 = radio del ión sodio = $0,95 \text{ \AA}$.

$$a_2 = \frac{N_2 \alpha_2}{1 - f_2 \alpha_2} ; \text{ donde } \alpha_2 = 1,303 A^3 ; r_2 = 1,36A, (49).$$

$$f_2 = \frac{1}{r_2^3} A.$$

Como vimos anteriormente: $\frac{1}{\alpha^*} = \frac{1}{\alpha_n} - \frac{1}{r_n^3} A.$, de

modo que calculamos los diferentes $\frac{1}{\alpha^*}$ que corresponderán a las diferentes partículas de la disolución, y cuyos radios y polarizabilidades conocemos. Una vez determinados los $\frac{1}{\alpha^*}$ tendremos los $\sum_{n=1} \frac{N_{n-1} \cdot \alpha_{n-1}}{1 - f_{n-1} \cdot \alpha_{n-1}}$ términos y solo nos quedará el correspondiente $\frac{1}{\alpha^*}$ de la especie que queremos determinar.

A continuación vamos a exponer un cuadro con los cálculos efectuados:

C (M)	$(N_1 = N_3) \cdot 10^4$	A	$N_2 \cdot 10^4$	$a_1 \cdot 10^4$	$a_2 \cdot 10^4$	α_T^*	N_3/b
0,5	3,011	0,3459	0,032484	0,6390	0,09143	0,05383	0,1254
1	6,023	0,3507	0,03139	1,2785	0,04982	0,05486	0,1204
2	12,046	0,3601	0,029321	2,5578	0,04693	0,05692	0,1204
4	24,092	0,3765	0,025020	5,11832	0,04047	0,06066	0,1192

Representando $\frac{N_3}{b}$ frente a A.

Representación de la función de Böttcher

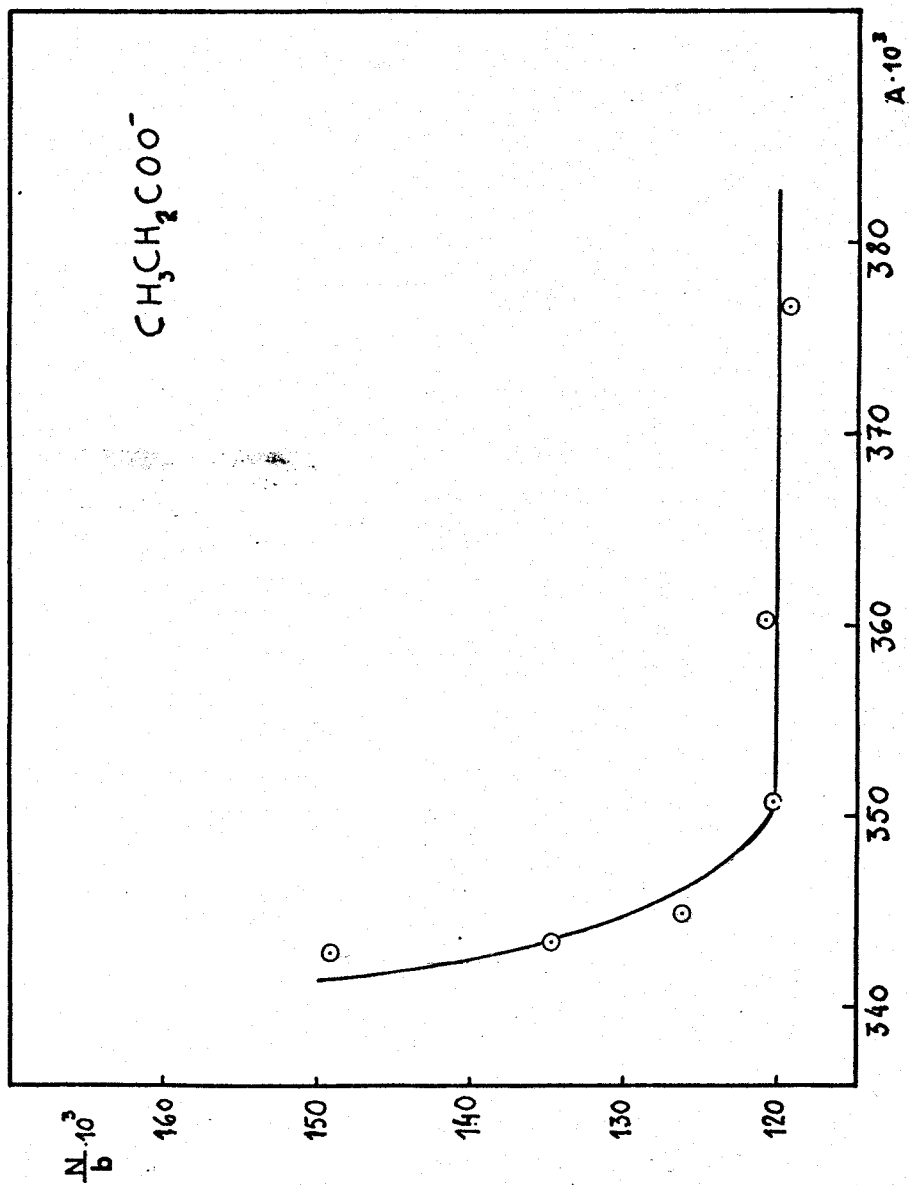


Figura 2

En la gráfica anterior observamos que los puntos no se ajustan a una recta. Tomando únicamente las concentraciones 1, 2, y 4 molar podemos ajustar una recta; obteniendo un valor del radio igual a $1,88\text{\AA}$ y una polarizabilidad igual a $5,60\text{\AA}^3$.

Es justificable esta aproximación por dos razones:

1º) si calculamos la polarizabilidad del anión propionato teóricamente, por contribuciones de grupo, como anteriormente hicimos con el p-cloranilo y la DFS, obtendremos el siguiente valor

$$\alpha(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) = 5,72\text{\AA}^3.$$

Hay que señalar que se ha tomado como dato de partida la polarizabilidad del anión CH_3COO^- calculada por Khimenko y Dutsyk. Teniendo el acetato, es fácilmente calculable la del propionato, pues basta con añadir a la R_m la contribución de un grupo $-\text{CH}_2$ y de ésta obtener α .

Vemos que los valores de $5,60\text{\AA}^3$ (experimental) y $5,72\text{\AA}^3$ (contribuciones de grupo) son muy similares.

2º) Khimenko (47 y 49), en sus trabajos encuentra también, al representar la función de Böttcher un tramo no lineal, y sólo a concentraciones elevadas puede aislar una sección recta.

Observando la gráfica siguiente, que corresponde a la -

determinación del radio y polarizabilidad del ión $((C_2H_5)_4N)^+$ realizada por Khimenko y Dutsyk, podemos observar lo explicado en este apartado.

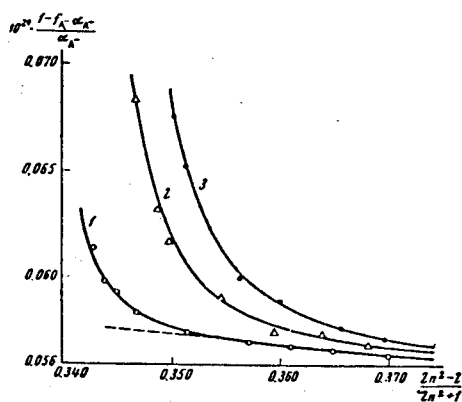


Figura 3

Variación de la función de Bottcher con
para el ión tetraetilamonio.

$$\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

Butirato Sódico.-

Se ha utilizado el mismo procedimiento de cálculo que en el caso de propionato. También se ha calculado la polarizabilidad por contribución de grupo, obteniendo un resultado de $\alpha = 7,56A^3$.

Cálculos.-

C(m)	d(gr/cc.)	n_D
1:16	1,0015	1,3339
1:8	1,0039	1,3350
1:4	1,0081	1,3370
1/2	1,0170	1,3470
1	1,0341	1,3485
2	1,0670	1,3633
4	1,1202	1,3889

Aplicando, como anteriormente la función de Böttcher:

$$\sum_n \frac{N_n \alpha_n}{1 - f_n \alpha_n} = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12 \pi n^2}$$

obtendremos la siguiente tabla de resultados:

C	$a_1 \cdot 10^4$	$a_2 \cdot 10^4$	α_T^*	$b \cdot 10^4$	$N_3 : b$	A
1/16	0,07274	0,05200	0,05296	2,284	0,11294	0,3419
1/8	0,07274	0,05111	0,05247	6,660	0,11291	0,3426
1/4	0,34325	0,04927	0,05350	14,600	0,10308	0,3444
0/5	0,68723	0,04547	0,05413	29,430	0,10230	0,3473
1	1,37665	0,03694	0,05537	59,570	0,10110	0,3530
2	2,76090	0,05245	0,05780	120,52	0,09995	0,3640
4	5,54742	0,05266	0,06206	245,64	0,09807	0,3824

$$\text{donde: } a_1 = \frac{N_1 \cdot \alpha_1}{1 - f_1 \alpha_1} ; a_2 = \frac{N_2 \alpha_2}{1 - f_2 \alpha_2} ; \alpha_T^* = \sum a = \frac{\sum N_n \alpha_n}{1 - f_n \alpha_n}$$

$$b = \alpha_T^* - (a_1 + a_2) = \frac{1 - f_3 \alpha_3}{N_3 \alpha_3} ; A = \frac{2n_D^2 - 2}{2n_D^2 + 1}$$

el subíndice 3 representa la especie cuyo r y α queremos determinar. N_i tiene el mismo significado que en el caso del propionato.

Representando $N_3 : b$ frente a "A" obtendremos la gráfica que a continuación exponemos:

Representación de la función de Böttcher

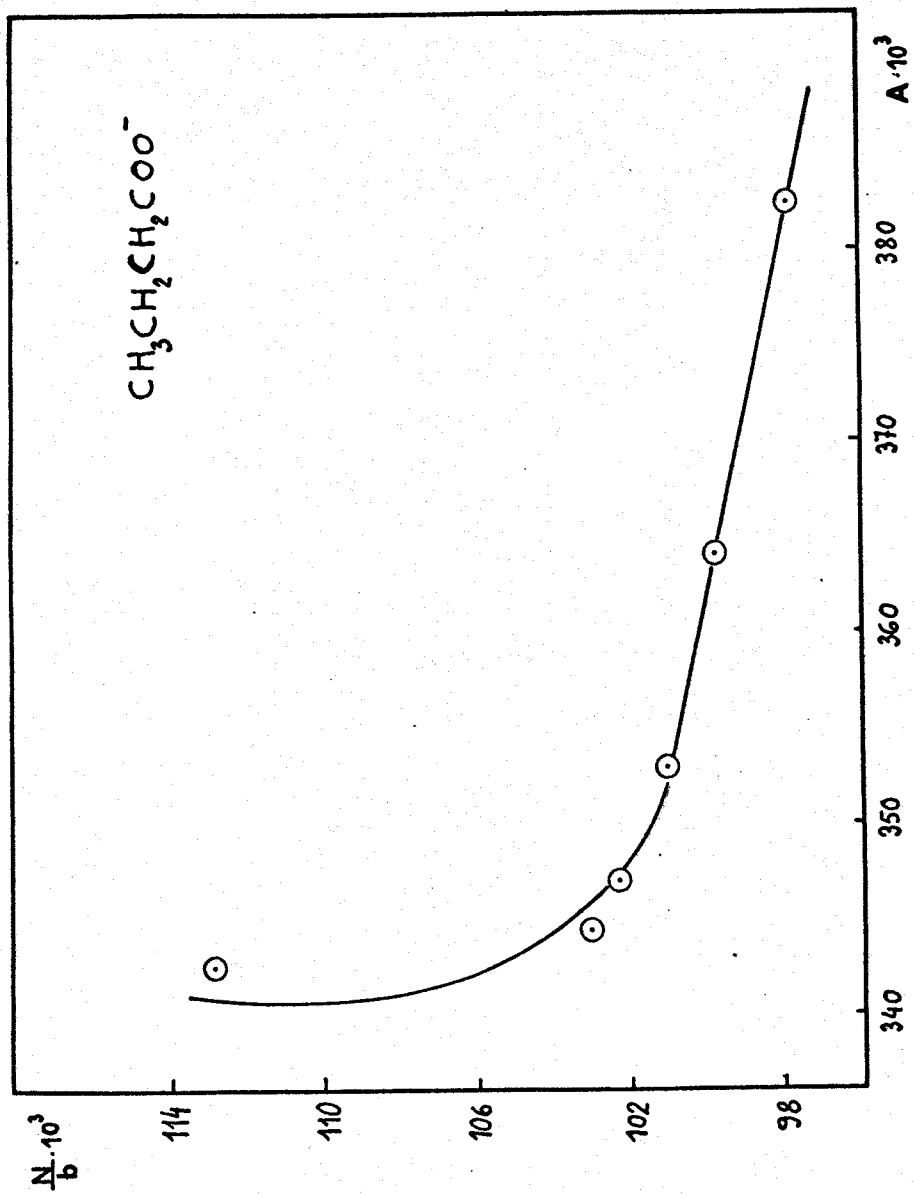


Figura 4

Como en el caso del propionato, utilizamos los tres últimas concentraciones, 1, 2, 4 (M), para ajustar la recta, cuya pendiente nos da un valor de: $r = 4,26\text{\AA}$ y una polarizabilidad de $7,27\text{\AA}^3$.

Los valores de los radios del HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ son datos en disolución acuosa; que hemos tenido que emplear debido a la falta de datos en la bibliografía en medio acético. Por esta razón, hemos preferido emplear las polarizabilidades del propionato y butirato - por contribuciones de grupo.

Parámetros de energía.-

Los parámetros ϵ/k para el catión y los aniones empleados son evaluados a partir de la teoría de Mavroyannis-Stephen, (38), debido a que valores experimentales de ϵ/k para iones no existen, y varias teorías proporcionan expresiones para la interacción debida a las fuerzas de potencial, (35).

Se ha elegido la expresión de Mavroyannis-Stephen por ser la que aplican la generalidad de los autores y además, por la facilidad de obtener los parámetros necesarios:

$$(\epsilon/k)_j = \frac{\alpha_j^{1.5} \cdot Z^{0.5}}{r_j^6} \cdot 2.28 \cdot 10^{-8} \quad (^\circ\text{K})$$

donde α = polarizabilidad.

Z = número de electrones.

σ = diámetro molecular.

Los datos de ϵ/k correspondiente a los iones aparecen en el cuadro resumen.

Schrier y Col, (50), justifican el empleo de la ec. de Meyroyannis-Stephen para no-electrolitos como consecuencia de la buena concordancia con los valores experimentales obtenidos al aplicar SPT.

p-CLORANILO.-

Aplicando la ecuación de Marroyannis-Stephen:

$$\frac{\epsilon}{k} = 2,28 \times 10^{-8} \frac{\alpha^{3/2} Z^{1/2}}{r^6}$$

Sustituyendo valores: $\alpha = 16,31 \times 10^{-24} (\text{cm}^3)$; $r = 5,90 \text{ \AA}$
 $Z = 114$. Obtendremos un valor para el parámetro de energía:
 $\epsilon/k = 379,8 (^\circ \text{k})$.

Se ha utilizado la ecuación anterior para obtener el parámetro de energía por dos razones:

- 1ª) No existen datos en la bibliografía referentes al p-cloranilo.
- 2ª) La aplicación de la ecuación ha sido confirmada por M.Y. Schrier y col, (50).

1.4 - Difenilsemicarbazido.- (DFS)

En la bibliografía no aparece el dato ϵ/k correspondiente a la DFS, por este motivo se ha utilizado el procedimiento seguido con el p-cloranilo. Obteniendo un resultado de: $\epsilon/k = 336,3 (^\circ \text{k})$.

Acido Acético.-

Se ha empleado un cálculo teórico para determinar el parámetro de energía, ϵ/k , del ácido acético, ya que de nuevo, nos encontramos con el inconveniente de carecer de este dato en la bibliografía.

El método utilizado ha sido el de Stiel y Thodos, (51); estos autores han demostrado que para muchos materiales orgánicos, puede emplearse la siguiente relación:

$$\epsilon/k = 65,3 T_c \cdot Z_c^{18/5} \quad (^\circ K) \quad (I)$$

donde, T_c es la temperatura crítica y Z_c es el factor crítico de compresibilidad, definido por $Z_c = \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c}$.

T_c ($^\circ K$)	Z_c	
AcOH	594,8	0,200 , (51, apéndice).

Sustituyendo valores en (I):

$$\epsilon/k = 118,3 \quad (^\circ K).$$

A continuación expondremos un cuadro con todos los parámetros que utilizaremos posteriormente.

	ϵ/k ($^{\circ}K$)	$\alpha \times 10^8$ (cm)	$\alpha \times 10^{24}$ (cm ³)	$\phi_{\text{O sal}}$ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)
ACOH	118,3	4,23	5,15	---
ClOR	379,8	5,9	16,31	---
DFS	336,3	10,08	27,12	---
Na ⁺	en ecuación	1,90	0,21	---
HCOO ⁻	"	2,48	2,33	36,8
CH ₃ COO ⁻	"	3,18	3,88	59,2
CH ₃ CH ₂ COO ⁻	"	3,76	5,72	80,2
CH ₃ (CH ₂) ₂ COO ⁻	"	4,26	7,56	97,2
CA	Ajustable	Ajustable	Ajustable	---

CONDUCTIVIDADES

En medios de baja constante dieléctrica, caso del AcOH, los solutos iónicos se encuentran asociados, dependiendo de la asociación de la concentración de sal presente en el medio.

Es interesante para nuestro trabajo realizar medidas de conductividad, a fin de poseer una mayor información a la hora de discutir los resultados experimentales.

Las medidas de conductividad se han realizado utilizando un conductivímetro, CDM 2d Radiometer Copenhagen, y dos células de constantes próximas a la unidad. Determinando las ctes. de células con una disolución de ClK de conductividad conocida. Todas las experiencias se realizaron a 30 °C en un baño termostático.

A continuación pasamos a exponer los resultados obtenidos:

FORMIATO SODICO (30°C)

C = concentración (mol. l⁻¹)

k = conductividad específica media (mho⁻¹ x cm⁻¹)

Λ_e = conductividad equivalente (mho⁻¹ x cm² x equiv.⁻¹)

C	k x 10 ⁶	Λ_e x 10 ²
0,1	13,76 x	13,76
0,3	182,49 x	60,83
0,5	496,00	99,20
0,7	929,05	132,72
0,9	1481,06	164,47

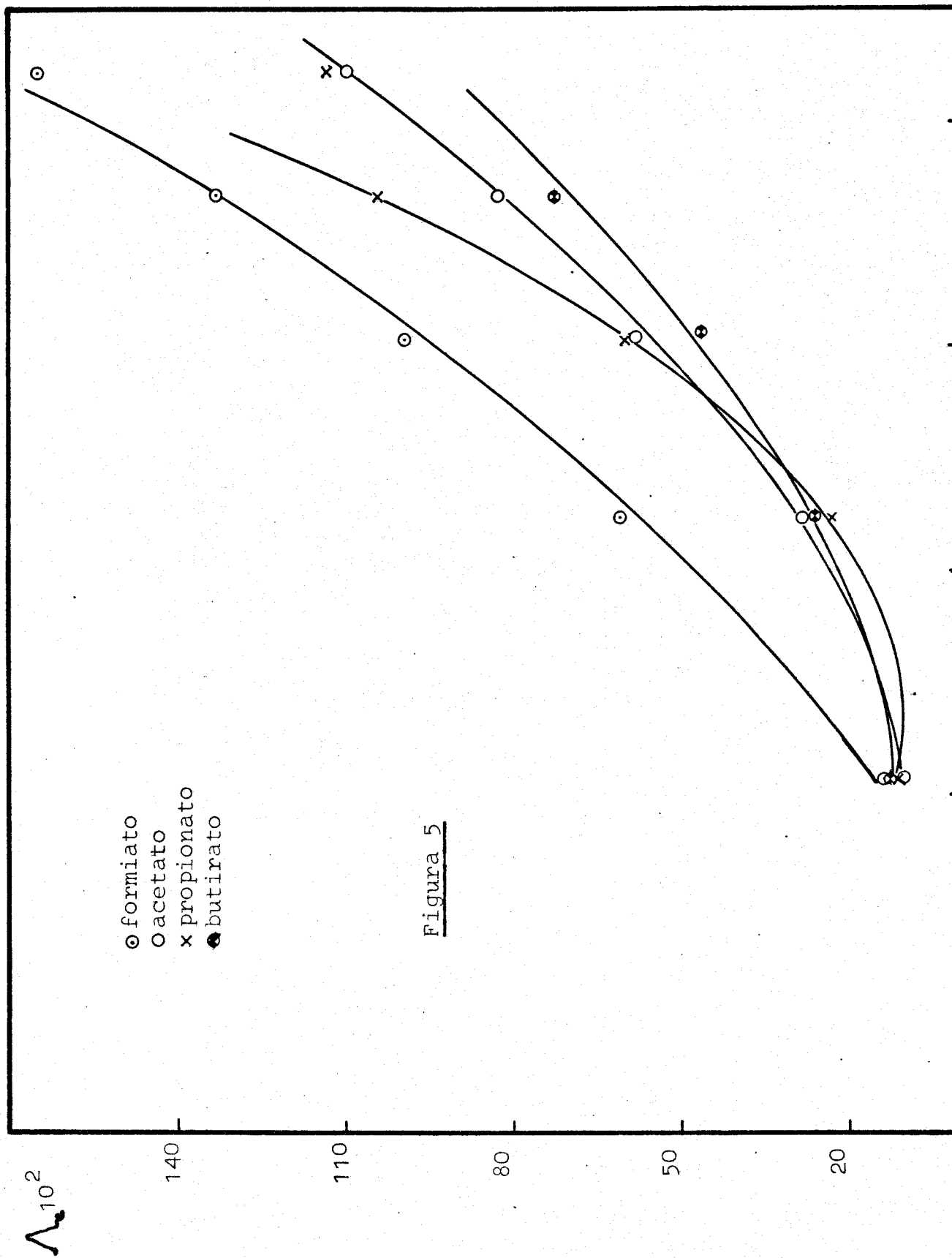
PROPIONATO SODICO (30°C)

ACETATO SODICO (30°C)

C	k 10 ⁶	Λ_e 10 ²	C	k 10 ⁶	Λ_e 10 ²
0,1	11,43	11,43	0,1	10,93	10,93
0,3	68,86	22,95	0,3	84,70	28,23
0,5	89,46	59,64	0,5	293,23	58,64
0,7	792,43	104,20	0,7	579,29	82,75
0,9	1018,85	113,20	0,9	984,06	109,34

BUTIRATO SODICO (30°C)

<u>c</u>	<u>k 10⁶</u>	<u>$\Lambda_e 10^2$</u>
0,1	13,22	13,22
0,3	79,24	26,41
0,5	229,61	45,92
0,7	502,78	71,82



DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Se ha estudiado la influencia de una serie de sales con catión común, a concentraciones comprendidas entre 0,1 y 1 M, en la cinética de la deshidrogenación de 1,4-difenilsemicarbazida con p-cloranoilo en ácido acético glacial.

Los resultados que se han obtenido, tablas pag. 117-120 se recogen graficamente en la figura pag. 121. Puede verse, que la presencia de las distintas sales produce en todos los casos un efecto acelerador positivo, observandose además que, para una sal dada, la velocidad de la reacción crece al aumentar la concentración salina.

Estos efectos son además específicos, ésto es, los distintos electrolitos, según su naturaleza, producen una variación diferente en la velocidad de la reacción con relación a la muestra sin sal. Así, a las concentraciones más altas de las ensayadas, la influencia del anión sigue la secuencia:

formiato < acetato < propionato < butirato

A las concentraciones más bajas, esta ordenación se modifica, siendo la secuencia a la concentración 0,1M y a 20°C :

butirato < propionato ≈ acetato < formiato

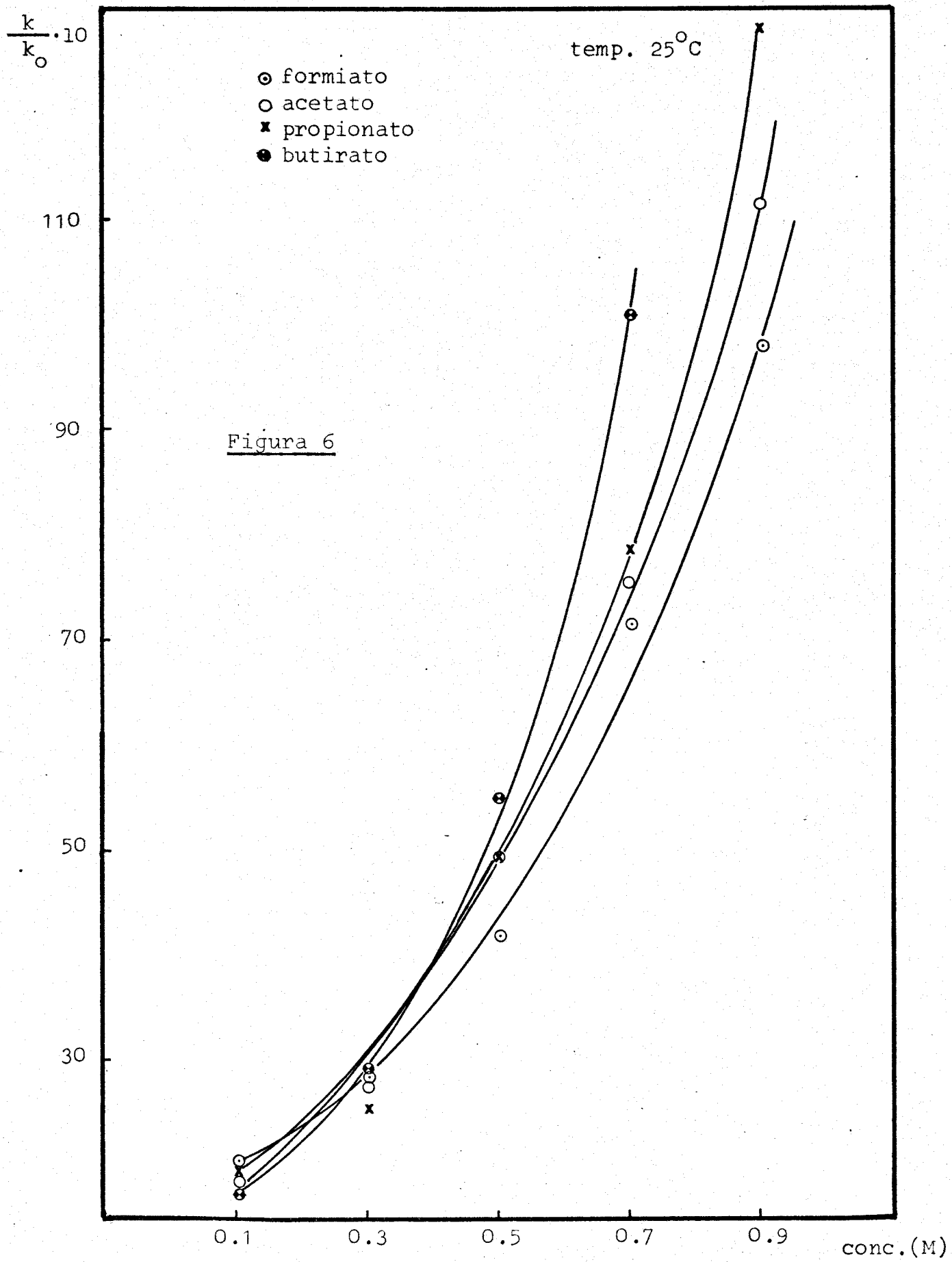
Queremos destacar, que en un estudio realizado anteriormente en nuestro Departamento, (9), sobre la influencia de los cationes sobre la misma reacción, condujo a resultados, en cierta forma similares. Así, a las concentraciones más altas, la secuencia observada era:

C	T →	VALORES DE $k \cdot 10^4$					ANIONES				
		20	25	28	32	36	40	44			
HCOONa	0,1	804	1088	1260	1608	2073	2441	3081			
	0,3	1089	1510	1749	2225	2807	3497	4240			
	0,5	1651	2240	2658	3346	4240	5139	6353			
	0,7	2786	3832	4612	5672	7485	9455	11549			
	0,9	3835	5240	6072	8050	9753	12153	14270			
AcONa	0,1	784	1068	1276	1589	1198	2454	2988			
	0,3	1089	1491	1792	2306	2876	3617	4469			
	0,5	1909	2655	3128	4299	5089	7068	7959			
	0,7	2868	4044	5003	6566	8070	10288	14108			
	0,9	4190	6099	7532	10498	13015	18662	25577			

C	T	VALORES DE k 10 ⁴										ANIONES			
		20	25	28	32	36	40	44	20	25	28	32	36	40	44
	0,1	784	1068	1276	1589	1998	2454	2988							
	0,3	1003	1362	1619	2044	2598	3235	3983							
PropONa	0,5	1901	2655	3199	4067	5149	6952	8356							
	0,7	3077	4211	5160	6448	8272	10410	12887							
	0,9	4734	6854	8409	11625	14144	18737	22516							
	0,1	775	1131	1248	1591	1947	2396	3109							
	0,3	1099	1482	1862	2287	2795	3600	5037							
ButONa	0,5	2277	2967	3379	4313	5641	7312	9157							
	0,7	3697	5417	6639	8889	11700	15408	20013							
Blanco		371	535	657	862	1111	1427	1833							

C	T →	VALORES DE $k \cdot 10^4$					CATIONES				
		20	25	28	32	36	40	44			
ACOLi	0,1	802	1087	1309	1616	1953	2397	3478			
	0,2	864	1167	1370	1712	2174	2654	3850			
	0,3	946	1366	1552	2007	2416	3078	3697			
	0,4	1200	1665	2052	2522	3081	3915	4612			
	0,5	1451	1971	2311	2886	3744	4528	5639			
AcONa	0,1	784	977	1276	1589	1198	2454	2988			
	0,2	906	1222	1487	1793	2170	2661	3178			
	0,3	1089	1491	1792	2306	2876	3617	4469			
	0,5	1909	2655	3128	4299	5089	7068	7959			

C	T →	VALORES DE $k \cdot 10^4$					CATIONES				
		20	25	28	32	36	40	44			
AcOK	0,1	624	841	1001	1251	1586	1952	2437			
	0,2	895	1220	1451	1844	2300	2906	3489			
	0,3	1448	1946	2310	2918	3592	4542	5490			
	0,4	2153	2929	3437	4432	5351	6774	7987			
	0,5	2808	3744	4478	5402	6523	8116	9921			
ACONH ₄	0,1	707	968	1147	1476	1891	2358	2876			
	0,2	1265	1729	2096	2576	3250	4049	4851			
	0,3	2424	3249	3759	4796	5962	7181	8637			
	0,4	3841	5272	6302	8172	10242	12548	15372			
	0,5	5083	6469	7772	8937	11418	13739	17473			





mientras que a las concentraciones más bajas, se observaba prácticamente una inversión de la anterior. Cabe indicar también que el efecto acelerador de los cationes es más pronunciado que el que se observa para los aniones.

El efecto de los electrolitos, o en general de cualquier soluto, sobre la velocidad de una reacción en cualquier medio dado, puede interpretarse considerando los efectos que ejercen dichos electrolitos sobre los factores de actividad de los reactivos y de los complejos activados. Así, es bien sabido, que de acuerdo con la Teoría del Complejo activado, la constante de la velocidad actual, k , se relaciona con la correspondiente al estado de referencia de los reactivos y del complejo activado (generalmente se toma como tal la disolución infinitamente diluida) por la expresión:

$$k = k_g \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{C.A.}} \quad (1)$$

donde k_g es la constante específica de velocidad en el estado de referencia y los γ los coeficientes de actividad actuales de los reactivos A y B y del complejo activado C.A.

De acuerdo con esta expresión el efecto cinético de un soluto dado y, en particular, de un electrolito, es función del efecto que dicho soluto ejerce sobre los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el equilibrio :



como antes se ha indicado.

Un efecto salino positivo, como el encontrado por nosotros ha de ser consecuencia de que la presencia de sales en la disolución hace que el producto $\gamma_A \cdot \gamma_B$ o mejor $\Delta \gamma_A \cdot \Delta \gamma_B$ sea mayor que el correspondiente $\Delta \gamma_{C.A}$.

En principio, el valor del coeficiente de actividad de una especie en disolución es función de las interacciones a que esté sometida dicha especie. Toda interacción tendente a estabilizar a un soluto hará disminuir el valor de su coeficiente de actividad, en tanto que, toda interacción tendente a desestabilizar al soluto hará aumentar dicho coeficiente.

Como ha quedado demostrado en la introducción, la variación del coeficiente de actividad de un no electrolito, tal es la naturaleza de las especies reactantes en la reacción objeto de nuestro estudio, en presencia de electrolitos siguen una ley empírica de la forma:

$$\log \gamma = K \cdot C_{\text{sal}} \quad (2)$$

donde C corresponde a la concentración del electrolito y K una constante empírica de proporcionalidad, que depende de la naturaleza del electrolito y de la del soluto.

Si se aplica la ecuación de Bronsted a la reacción que nosotros estudiamos, expresando los coeficientes de actividad de los reactantes en la forma que anteriormente se ha indicado, obtendremos la siguiente expresión para la variación de las constantes de velocidad con la concentración :

$$\log k/k_0 = (K_A + K_B - K_{C.A}) \cdot C \quad (3)$$

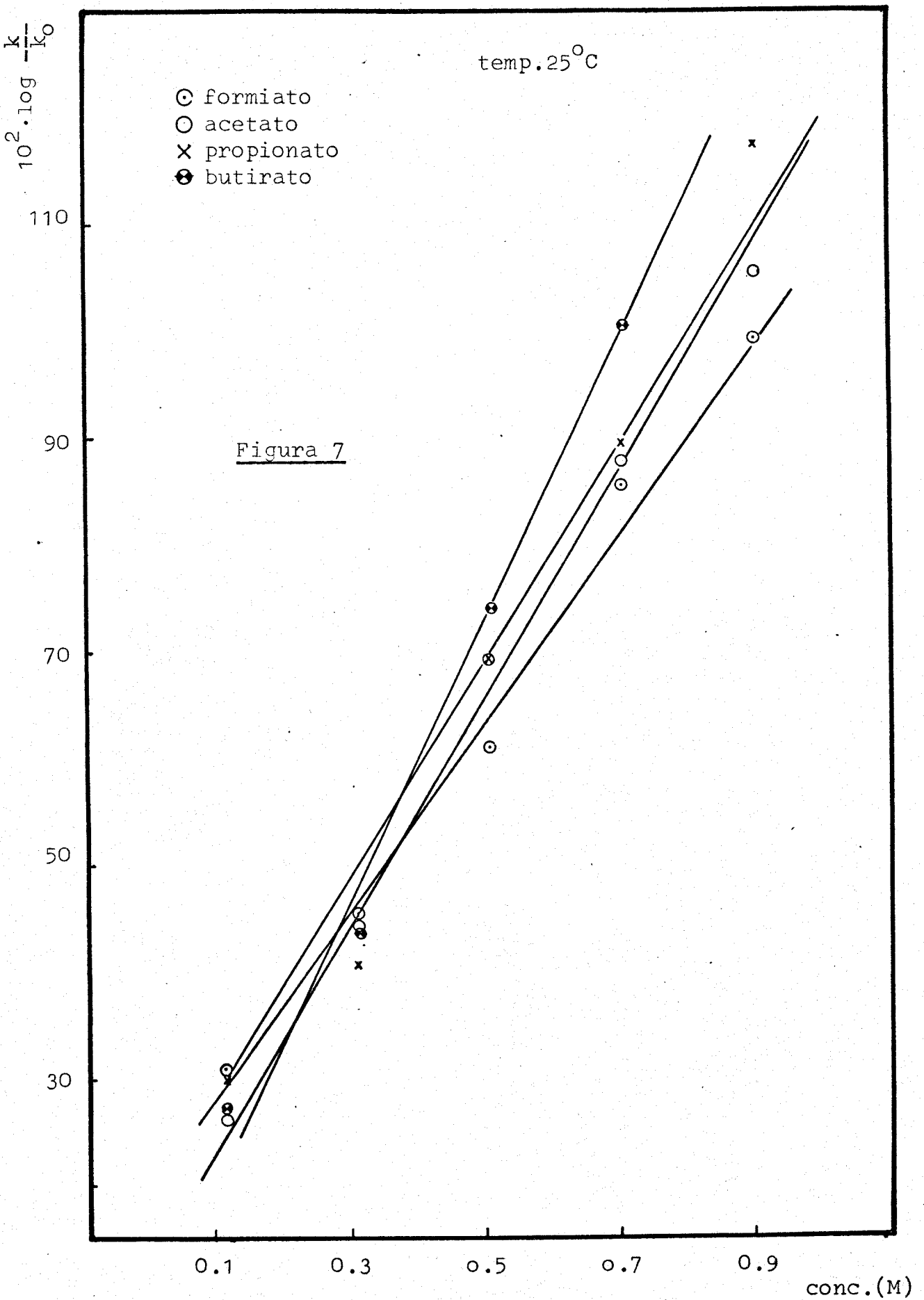
que prevee una variación lineal de la velocidad de reacción con la concentración del electrolito.

En las figura, pag. 125, se recogen las representaciones de los $\log k/k_0$ frente a la concentración de sal. Puede verse que para todas las sales estudiadas la relación anterior se cumple satisfactoriamente.

La relación indicada en la ecuación (3) es susceptible de diversas interpretaciones, basadas en considerar la preponderancia de alguno de los siguientes efectos: electrostáticos y de solvatación;

Si se considera que los efectos electrostáticos son los que predominan en nuestro caso, y si se acepta el mecanismo heterolítico que se ha propuesto, puede preverse un aumento de la velocidad de la reacción como consecuencia de que éstas interacciones condujeran a una disminución más marcada en el coeficiente de actividad del complejo activado que en los de los reactivos, como consecuencia del carácter más polar de aquel según el mecanismo propuesto.

No obstante, en principio, las interacciones electrostáticas entre los reactivos y complejos activados con los electrolitos del medio, no explicarían las características específicas de las distintas sales ya que las fuerzas de naturaleza coulombiana son poco o nada específicas. Sin embargo, debe tenerse presente que generalmente las consideraciones sobre efectos electrostáticos se suelen aplicar a situaciones en las que los electrolitos están completamente disociados, mientras que en ácido acético glacial, aún a las concentraciones más diluidas, la presencia de iones libres es prácticamente despreciable ya que estos se encuentran asociados en forma de pares iónicos u otros agregados de orden más alto.



A éste respecto, puede señalarse que Perrin y Presing, (40) han desarrollado un modelo simplificado para explicar los efectos cinéticos salinos en medios debilmente ionizantes, en los que predominan los efectos de asociación iónica, y que en nuestra opinión podría aplicarse en nuestro caso para explicar el caracter específico, especialmente a bajas concentraciones. Este modelo, se basa en considerar las interacciones del tipo dipolo-dipolo que tienen lugar en estos medios, lo que en cierto sentido, supone una extrapolación de la teoría de Debye-Huckel, sustituyendo los iones por pares iónicos u otros agregados.

En el caso de nuestra reacción, éstas interacciones dipolo-dipolo se daran principalmente con el complejo activado, debido a su caracter más polar, pudiendose despreciar las interacciones de ésta naturaleza que tienen lugar con los reactivos. Con lo que la relación de Bronsted quedaría reducida a

$$\log k/k_0 = - \log \gamma_{c.a}$$

Según Perrin y Presing, (40), el $-\log k/k_0$, puede calcularse teóricamente como una serie de virial en potencias de las concentraciones del electrolito de la forma :

$$- \log \gamma_{c.a} = \sum B_{c.a} \{n_i\} \prod_{i=1}^m d_i^{h_i}$$

donde d_i , es el número de partículas por centímetro cúbico de los i solutos y la suma corresponde a todas las combinaciones que contengan una molécula del complejo activado, $B_{c.a} \{n_i\}$ es el coeficiente de virial correspondiente a una integración sobre todas las configuraciones espaciales del estado de transición y las otras $\sum n_i$ moléculas.

Para soluciones suficientemente diluidas, la expresión anterior puede reducirse a los segundos coeficientes de virial, ya que por otra parte al ser la concentración de los complejos activados despreciable, los términos $B_{c.a/c.a} d_{c.a}$, etc... pueden no tenerse en cuenta.

Según los cálculos de estos autores, $B_{c.a i}$ viene dado por la expresión:

$$B_{c.a i} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \phi(x)$$

siendo

$$x = \frac{\mu_i \cdot \mu_{c.a}}{\langle \epsilon \rangle k T r_0^3}$$

donde μ_i y $\mu_{c.a}$ son los momentos dipolares de los pares iónicos que forma la sal y el complejo activado respectivamente, $\langle \epsilon \rangle$ es la constante dieléctrica efectiva y r_0 la distancia de máximo acercamiento de los dipolos.

Dado que la función $\phi(x)$ crece muy rápidamente con el valor de x ; los valores de $\phi(x)$, y por tanto de $B_{c.a i}$ y de $-\ln y_{c.a}$, son muy sensibles a los valores de T , μ_i , $\mu_{c.a}$, $\langle \epsilon \rangle$ y especialmente de r_0 . Puesto que los tres últimos parámetros no se pueden determinar fácilmente, es difícil calcular $B_{c.a i}$ lo que constituye uno de los principales inconvenientes de la teoría.

Por estas razones y dado que los parámetros que determinan el valor de x son comunes a todas las cinéticas que se estudian, salvo los valores de μ_i / r_0^3 , concretaremos nuestro estudio a la consideración del cociente de estos parámetros.

Los parámetros μ_i , momento dipolar del par iónico correspondiente a cada sal, se han calculado a partir de la ecuación de Bottcher (52) ;

$$\mu = e \cdot r \left(1 - \frac{r^3 (\alpha_+ + \alpha_-) + 4 \alpha_+ \alpha_-}{r^6 - 4 \alpha_+ \alpha_-} \right)$$

en la que r , es la distancia entre la separación de cargas en el dipolo y α_+ y α_- son las polarizabilidades del catión y del anión respectivamente. Los valores de r necesarios para aplicar ésta ecuación se han calculado a partir de los volúmenes molares aparentes de las sales en ácido acético, mediante la ecuación :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Los resultados obtenidos son los siguientes :

TABLA

	Form. sódico	Acet. Sódico	Prop. Sódico	But. Sodi
r :	2.17	2.58	2.91	3.00

El parámetro r_e , se ha calculado considerando que ambos dipolos se aproximan según el esquema de la figura adjunta y por tanto



$r_e = r_{c,a} + r_{sal}$, ésto es, la suma de los radios del complejo activado y del par iónico .

El radio del complejo activado se ha tomado como suma de los radios de los reactivos 1,4-difenilsemicarbazida y de p-cloranilo, que se han calculado como se ha indicado en el apartado dedicado a la parte experimental del trabajo.

Con todo ello resultan los siguientes valores de μ_1 / r_2^3 para las distintas sales empleadas:

TABLA

	Form. Sódico	Acet. Sódico	Prop. Sódico	But. Sódico
μ_1 / r_2^3	0,0042	0,0047	0,0049	0,0046

con lo cual sobre la base de éste modelo la secuencia que cabría esperar para el efecto acelerador de los cationes, sería:



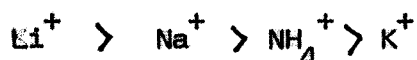
que no coincide con el orden encontrado experimentalmente para los efectos aceleradores de éstos aniones.

No obstante, la validez de este modelo parece corroborarse si se consideran los efectos específicos de los cationes. Si se efectúan cálculos similares a los realizados para estudiar los efectos de los aniones, se alcanzan los siguientes resultados:

	Ac O Li	Ac O Na	Ac O K	Ac O NH ₄
τ	2,40	2,33	2,35	2,33
μ_i / r_0^3	0,0072	0,0066	0,0031	0,0036

Los valores de los volúmenes molares de éstas sales en ácido acético necesarios para realizar los cálculos de r se han tomado de la referencia (53) .

Según éstos cálculos, los efectos aceleradores de éstas sales serían :



que coinciden plenamente con la secuencia que se ha encontrado experimentalmente en (9) a la concentración de 0,1M y a temperaturas inferiores a 36°C.

Si bien, como queda demostrado, los efectos específicos de estas sales, pueden explicarse en forma parcialmente satisfactoria mediante consideraciones electrostáticas, ésta explicación solo parece válida a las concentraciones más bajas, ya que difícilmente podría explicarse mediante éste modelo la secuencia para los efectos específicos encontrada a concentraciones más altas.

Así, aunque la teoría de Perrin y Presing, (40), prevé una dependencia lineal entre los logaritmos de las constantes de velocidad y la concentración de pares iónicos de la forma :

$$\log k / k_0 = - \log \gamma_{c.a} = B_{c.a} N \frac{|M \times|}{1000}$$

lo que podría justificar la relación lineal encontrada experimentalmente entre los $\log k / k_0$ y la concentración del electrolito, la alteración de la secuencia correspondiente a los efectos específicos a altas concentraciones, solo podría explicarse si se considera que tiene lugar una variación en los coeficientes $B_{c.a}$, cosa que por otra

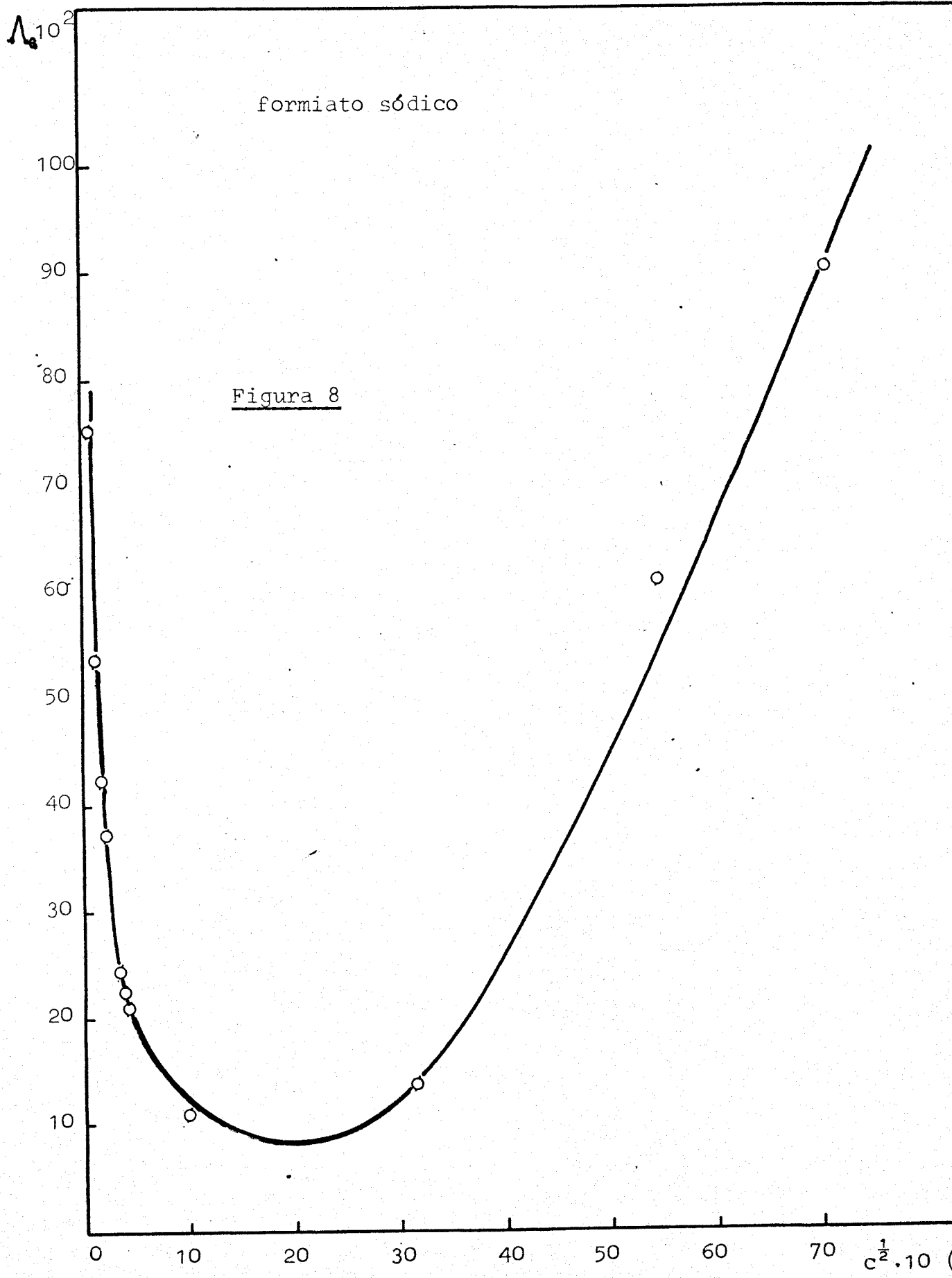
parte carece de fundamento.

De todas formas podría pensarse, que dado que la ecuación anterior, solo es válida a concentraciones diluidas, pues como se indicó anteriormente, en su deducción sólo se consideró el término en primer grado en $|MX|$ el cálculo de coeficientes de grado más altos, como por ejemplo $|MX|^2$, podría aportar alguna explicación a las alteraciones en las secuencias de efectos específicos anteriormente considerados.

Aunque el cálculo de los coeficientes de grado más altos implican una dificultad muy estimable, (piénsese, que por ejemplo el cálculo de $B_{c,a,ii}$ supone una integración sobre todas las configuraciones de tres dipolos) puede demostrarse que estos coeficientes son siempre negativos, debido a las interacciones repulsivas de los dos dipolos que interactúan con el complejo activado. Este hecho se traduciría en una curvatura en sentido negativo de la relación lineal entre los $\log k/k_0$ y la concentración de sal, que no tiene ningún apoyo experimental, al menos en nuestro caso.

Además, si se considera que la zona de concentraciones próximas a 0,1 M, corresponde a la transición entre pares iónicos y otros agregados de orden más altos (esto puede observarse en las medidas de conductividad, gráfica pag. 132), cabría esperarse un resultado similar al anterior, debido a la disminución de la concentración efectiva de pares iónicos.

De todo lo anterior, parece posible deducir, que aunque las interacciones electrostáticas del tipo dipolo-dipolo pueden ser la causa de los efectos encontrados a la concentración de 0,1 M, especialmente en lo que concierne a los efectos de cationes, a concentraciones superiores han de predominar otros efectos que permitan explicar la



secuencia que para los efectos específicos de estas sales se encuentran a concentraciones más elevadas.

El origen de éstos efectos específicos debe buscarse, en nuestra opinión, en el otro tipo de interacción que pueden experimentar los reactivos con el medio, éste es, la interacción con el disolvente. En efecto, la interacción con el disolvente conduce generalmente a una estabilización de los solutos. La presencia de sales en el medio de la reacción, las cuales interaccionan con el disolvente solvataándose, disminuyen la proporción de disolvente en condiciones de solvatar a otros solutos, provocando de ésta forma un aumento en el coeficiente de actividad de éstos solutos.

El aumento de los coeficientes de actividad de los solutos, debido al efecto anteriormente indicado, será tanto más marcado cuanto mayor sea la pérdida de solvatación del soluto en cuestión, que a su vez dependerá de la energía de ligadura soluto-disolvente. Esto será así, ya que cuanto menor sea ésta energía de ligadura más fácil resultará arrancar de las proximidades de un soluto las moléculas de disolvente que lo solvatan y tanto más crecerá su coeficiente de actividad.

En este sentido, el mayor carácter polar del complejo activado, hará más difícil la pérdida de solvatación de éste, que la de los reactivos menos polares y en consecuencia, su coeficiente de actividad aumentará menos que los de los reactivos, todo ello debido a la presencia de los electrolitos en el medio. En tales circunstancias el producto $\Delta \gamma_A \cdot \Delta \gamma_B$ crecerá más que $\Delta \gamma_{C,a}$, resultando de ésta forma un efecto salino positivo.

Naturalmente, como se deduce de todo lo anterior el efecto salino de un electrolito dependerá de la capacidad del electrolito en cuestión para eliminar moléculas del disolvente del medio de reacción, o lo que es lo mismo, de la capacidad de solvatación del electrolito. De acuerdo con esto, como los distintos electrolitos presentan distintas capacidades de solvatación, ejercerán efectos distintos, lo que justificaría la existencia de efectos salinos específicos, tal como se observan.

Si se establece que los efectos "salting" predominan sobre otros tipos de interacciones, especialmente a concentraciones superiores a 0,2 o 0,3M, cabe preguntarse, caso de ser así, en que orden deberían variar las constantes de velocidad cuando se comparan concentraciones equivalentes de distintas sales.

Tomemos inicialmente como criterio, la solvatación de los iones. En la solvatación de los iones el ácido acético juega un papel anfótero. Así, los cationes serán solvatados por la extremidad nucleofílica del grupo $-C=O$ de la molécula, mientras que los aniones por el contrario, serán solvatados por puentes de hidrógeno. Una visión simple del problema, nos llevaría a suponer, que el orden de las constantes de velocidad, a concentraciones equivalentes, debería crecer en el sentido:

Formiato > Acetato > Propionato > Butirato

ya que en este orden aumenta el tamaño de los aniones, y puesto que todos son de la misma carga, cabe esperar que al aumentar el tamaño del anión disminuya la densidad de carga negativa superficial del mismo

y por tanto disminuya la capacidad de solvatare a través de puentes de hidrógeno.

No obstante, el calor de solvatación no es el único factor que condiciona la capacidad "salting" de un electrolito, ya que dicha capacidad tiene una componente estructural que no está ligada (o al menos no depende exclusivamente) del calor de solvatación.

Otra circunstancia que puede hacer que el orden de los efectos "salting" no coincida con el de los calores de solvatación deriva de la capacidad de asociación del electrolito. La asociación de un electrolito, provoca siempre una disminución de su capacidad de "salting", a causa de que esta asociación implica necesariamente una disminución de carga libre.

Hablando en sentido amplio, puede indicarse que, en general, la formación de un agregado iónico provoca la liberación de ciertas moléculas del disolvente, lo que daría lugar a una disminución de la actividad de los electrolitos y de acuerdo con la regla de Gibbs-Duhem, un aumento de la actividad del disolvente, lo que estaría de acuerdo con la interpretación dada anteriormente.

En consecuencia cabe deducirse de todo lo indicado anteriormente, que la interpretación de los efectos "salting" hay que tener en cuenta los siguientes factores:

- La solvatación de los iones y de los distintos agregados iónicos.
- El efecto "salting" estructural.

— Las variaciones del grado de solvatación de los electrolitos las cuales pueden tener su origen (entre otras causas) en los procesos de asociación.

En nuestro caso particular, los efectos de "salting" estructural tendrán, caso de darse, una importancia menor. En efecto, como es lógico, estos efectos se dan principalmente en disolventes altamente estructurados, tales como el agua, glicoles, etc... Por el contrario, serán poco importantes en los disolventes poco estructurados, tales como el ácido acético y otros disolventes dipolares apróticos. En estos disolventes, la pérdida de entropía correspondiente a la interacción electrostática ión-dipolo debe ser del mismo orden de magnitud que la que se dá en el caso del agua, pese a lo cual, en esta última, la disminución de la entropía correspondiente al proceso de disolución de un electrolito es mucho menor; ello se debe probablemente a que en estos disolventes poco o nada asociados, no existe la compensación entrópica derivada de la ganancia de entropía que se produce en los disolventes estructurados como consecuencia de la ruptura de estructura, originada por la presencia del soluto iónico.

Se deduce pues de todo lo anterior, que en nuestro caso, la explicación de los efectos "salting" observados, y de su secuencia al variar la naturaleza del anión presente en el medio, debe explicarse teniendo en cuenta la solvatación de los distintos iones y agregados iónicos, así como la variación en el grado de asociación.

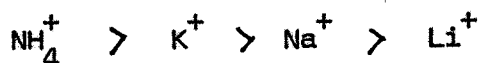
Como ha quedado discutido previamente, a las concentraciones más bajas de las ensayadas, los efectos específicos de los electrolitos sobre la velocidad de la reacción que constituye el objeto de nuestro estudio, y especialmente en lo que se refiere a la influencia de los cationes, puede discutirse desde el punto de vista de consideraciones electrostáticas del tipo dipolo-dipolo.

A concentraciones elevadas la secuencia de velocidad observada, puede considerarse desde el punto de vista de efectos "salting" si se tienen en cuenta los fenómenos de asociación. Según éstos razonamientos y de acuerdo con los datos de conductividad obtenidos por nosotras y con los que aparecen en la bibliografía, (9) (54), el número de cargas libres en el medio sigue el orden :



lo que haría presumir que en éste orden deberían crecer los efectos aceleradores. Esto no es así, ya que los efectos aceleradores de los distintos aniones encontrados experimentalmente crecen justamente en el sentido opuesto.

En el caso de los cationes, sin embargo, las medidas de conductividad hacen preveer un orden de efectos aceleradores en las disoluciones más concentradas



que en éste caso coincide con el encontrado experimentalmente.

De todo lo que antecede, se puede concluir que los modelos de "salting" son más aplicables, al menos en el caso que nos ocupa, a los cationes que a los aniones. También se puede señalar que dicho efecto "salting" es mucho más marcado para los cationes que para los aniones, - pudiendo ser esta la causa de la mayor aplicabilidad aparente de éstos - modelos, al ser menores las limitaciones que implican los errores en las medidas experimentales. Cabe destacar además, que una interpretación más precisa de los fenómenos de asociación a partir de los datos de conductividad, requeriría considerar algunos parámetros tales como los grados de disociación, así como el parámetro empírico "a" (distancia de máximo acercamiento) que aparecen en las ecuaciones de conductividad.

Por otra parte, los parámetros de activación suministran una prueba adicional en favor de nuestra hipótesis de efectos "salting". Así, puede observarse en las tablas Pag. 78 y 81, que la acción de la sal está ligada principalmente a fenómenos entrópicos, permaneciendo prácticamente constantes las entalpías de activación. La constancia de las entalpías de activación, está de acuerdo con la suposición de que los efectos electrostáticos no son predominantes, ya que de ser así, cabría esperarse una mayor influencia en las entalpías de activación al variar la concentración de sal. El aumento de los ΔS^\ddagger , prácticamente lineal, con la concentración de sal puede corresponder a la pérdida relativa de solvatación, al aumentar la concentración de sal, al pasar de reactivos a complejos activados, que corresponde a los fenómenos de "salting" indicados.

Aplicación de la S.P.T. (scaled-particle theory) .

En nuestra introducción se han considerado diversas teorías sobre la influencia de electrolitos en los coeficientes de actividad de no electrolitos. Como allí se indicó, la teoría de la SPT (scaled-particle theory) permite, actualmente, los cálculos más precisos de los coeficientes "salting" de no electrolitos debido a la presencia de un electrolito.

Esta teoría presenta una serie de ventajas que hacen que su aplicación al estudio de los efectos "salting" que estamos considerando sea idónea. De entre ellas podemos destacar las siguientes:

- La eliminación de los aspectos estructurales de la interacción de los solutos con el disolvente., ya que en este modelo, las interacciones ión/ disolvente y soluto/ disolvente de especial interés en la interacción de los fenómenos de "salting" no se consideran de una forma directa.
- El no entrar en mayores consideraciones sobre aspectos, tales como estructura del disolvente, solvatación de iones etc...
- El hecho de que para su aplicación solo se necesitan parámetros moleculares o iónicos que pueden calcularse con relativa facilidad.

Por todas estas razones, y dado que como hasta aquí se ha indicado, la interpretación de los efectos aceleradores de las distintas sales que se han estudiado requiere para su interpretación desde el punto de vista de efectos "salting", el conocimiento de algunos aspectos estructurales y de solvatación que en el caso de agregados iónicos son difícilmente evaluables, ésta teoría de la S.P.T. proporciona un modelo que permite abordar éste estudio salvando las dificultades anteriores.

Aunque, en principio, esta teoría fúe desarrollada para disoluciones acuosas, no existe ninguna dificultad para su aplicación en otros medios, pues como ya se ha indicado ésta teoría no entra en consideraciones estructurales, sino que para su aplicación solo se requieren parámetros moleculares del disolvente. Así, en la parte de introducción de éste trabajo, al analizar la ecuación de la S.P.T. para el cálculo del coeficiente "salting" de un no electrolito por parte del electrolito, se ha desarrollado esta ecuación para su aplicación al ácido acético como disolvente.

Las aplicaciones de la S.P.T. que se recogen en la bibliografía, están referidas a solutos en condiciones no reactivas, pero pensamos que igualmente podría aplicarse a reacciones entre no electrolitos. Para la aplicación de la S.P.T a una reacción de éste tipo, tal como ;



se requiere conocer aquellos parámetros tales como diámetro, polarizabilidad y, parámetro de energía no solo de los reactivos sino también

los necesarios para el cálculo del $k_{s, c.a}$ (coeficiente "salting" del complejo activado) ya que :

$$k_{s, total} = k_{s,A} + k_{s,B} - k_{s, c.a}$$

Como es bien conocido, los parámetros estructurales del complejo activado no son asequibles directamente y solo mediante consideraciones teóricas pueden alcanzarse algunos resultados. Por ésta razón el cálculo teórico del $k_{s, total}$ de la reacción, requiere conocer o postular los parámetros necesarios del complejo activado para aplicar la S.P.T.

Como quiera que la estimación de éstos parámetros relativos al complejo activado llevarían un porcentaje de incertidumbre muy elevado, la información que podría aportar la S.P.T. sería por tanto muy limitada. De todas formas, debe pensarse que por éstas limitaciones antes indicadas relativas al complejo activado de la reacción, así como las propias de la teoría, los resultados que con ella se alcancen serán cualitativos o mejor comparativos.

Esta limitación en la aplicabilidad de la S.P.T. a reacciones entre no electrolitos, puede a su vez, presentar un gran interés, puesto que si se conoce el $k_{s, total}$ experimental, la aplicación de la S.P.T. puede servir para calcular estos parámetros estructurales del complejo activado.

Además, una vez conocidos estos parámetros del complejo activado, así como los de los reactivos, asequibles experimentalmente, pueden estudiarse las distintas contribuciones al efecto "salting" no solamente al total de la reacción, sino también al particular de

de cada especie. Ya que, como se ha indicado, según ésta teoría, el coeficiente "salting" de un no electrolito k_s comprende la contribución de tres terminos;

$$k_s = k_\alpha + k_\beta + k_\gamma$$

donde :

k_α se refiere al cambio de energía libre que tiene lugar al crear una cavidad en el seno de la disolución para alojar al no electrolito. Este termino será la contribución más importante en los fenómenos de "salting out" .

k_β da cuenta del cambio de energía libre correspondiente a la introducción del no electrolito en la cavidad, debido a las interacciones de éste con el electrolito y con el disolvente. Este termino predomina en los fenómenos de "salting in" .

k_γ recoge algunos aspectos tales como la interacción y polarización específica ión/ disolvente. Esta contribución al efecto "salting" total es generalmente de escasa consideración.

Por tanto, resumiendo lo anterior, la información que pretendemos obtener de la S.P.T. recoge los siguientes aspectos:

- Parámetros estructurales del complejo activado y
- Contribución al coeficiente "salting" de cada especie de k_α ("salting out") y k_β (" salting in ") .

Para la aplicación de la S.P.T. a las reacciones que constituyen el objeto de nuestro estudio se han seguido dos procedimientos que explicaremos a continuación .

METODO 1 .

Con éste método se intentó calcular los parámetros del complejo activado que intervienen en la teoría; diámetro, polarizabilidad y parámetro de energía, mediante la resolución de un sistema de cuatro ecuaciones correspondientes a las cuatro sales que se han estudiado. Básicamente, el planteamiento de éstas ecuaciones corresponde a la expresión :

$$k_{s, \text{exp.}} - k_{s, \text{DFS}} - k_{s, \text{CLOR}} = - k_{s, \text{c.a}}$$

en la cual los terminos correspondientes al primer miembro son conocidos mientras que las incognitas corresponden al termino $k_{s, \text{c.a}}$.

El sistema de ecuaciones planteado con las cuatro ecuaciones, correspondientes a cada una de las sales estudiadas, presenta matemáticamente infinitas soluciones, aunque lógicamente sólo algunas tendran sentido físico, las cuales serian las soluciones de nuestro interés . Los resultados que se han obtenido con éste método han sido totalmente insatisfactorios, debido principalmente a la dificultad que presenta la resolución matemática de un sistema como el indicado, por lo que se desechó éste método.

METODO 2 .

En éste segundo método, se ha seguido un procedimiento en el que se ha enfocado el problema desde un punto de vista menos riguroso y se ha considerado más detalladamente el origen experimental de los parámetros que se emplean en la teoría.

Así, por ejemplo, parámetros de una importancia tan principal en la teoría como los radios iónicos, están sujetos en sus determinaciones a un margen de validez lo suficientemente amplio, para que la utilización de valores distintos pero comprendidos dentro de ese margen, conduzca a valores de k_s según la S.P.T. significativamente diferentes. Los valores de los radios iónicos son tan especialmente significativos en ésta teoría, que la bibliografía recoge un trabajo, debido a Masterton, Bolocofsky y Lee (55), dedicado precisamente a la discusión de éstos parámetros con vista a su aplicación en la S.P.T. .

En éste segundo método se ha seguido el procedimiento de estimar una serie de parámetros como parámetros ajustables, estos han sido precisamente aquellos de mayor significación en los cálculos en la S.P.T. y que tienen menor precisión en su determinación. Para estos parámetros ajustables se han establecido un conjunto de valores más probables.

Por otra parte, se han asignado al complejo activado de la reacción los parámetros estructurales necesarios para el cálculo de su k_s según la S.P.T. . A todos éstos parámetros, como es lógico suponer, se les ha asignado la categoría de ajustables, tomando como valor central en éste ajuste, la media ponderada o la suma de los correspondientes a las especies que los forman según la naturaleza del parámetro.

En la tabla pag. 146 se recoge el conjunto de valores considerados como más probables o de mayor significado de los parámetros necesarios para los cálculos en la S.P.T.. Con éstos valores se han calculado los coeficientes "salting" correspondientes ($k_{s, S.P.T.}$) mediante la ecuación de la página siguiente.

Para obtener todos los coeficientes $k_{s, S.P.T.}$ globales de reacción:

$$k_{s, S.P.T.} = k_{s, DFS(SPT)} + k_{s, CLOR(SPT)} - k_{s, c.a(SPT)}$$

correspondientes a todas las combinaciones posibles entre los parámetros ajustables, se ha utilizado el programa de cálculo que se indica a continuación de la ecuación que se ha programado (pag 147). Estos cálculos se han efectuado en el ordenador del centro de cálculo de la Universidad de Sevilla tipo UNIVAC 1108 .

VALORES ASIGNADOS A LOS PARAMETROS AJUSTABLES
EN EL METODO 2 DE S.P.T.

σ_{Na^+}	:	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
σ_{AcO^-}	:	3.2	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
ϕ_{AcO^-}	:	55.0	57.0	59.2	61.0	63.0	
CA(σ)	:	6.0	6.5	7.5	8.0	9.0	
CA(ϵ/k)	:	336	380	420			
CA(α)	:	16	20	23	27	30	
σ_{HCOO^-}	:	2.48	3.50	4.00	4.50	5.00	5.50
ϕ_{HCOO^-}	:	32.0	34.0	36.8	39.0	41.0	
σ_{PrO^-}	:	3.76	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00
ϕ_{PrO^-}	:	76	78	80	82	84	
σ_{BtO^-}	:	4.26	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
ϕ_{BtO^-}	:	95	97	99	101	103	

-
- σ = diámetro (Å)
 ϕ_{o} = volumen molal aparente a dilución infinita ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
 α = polarizabilidad
 CA = complejo activado
 ϵ/k = parámetro de energía (°K)
 AcO^- = ión acetato
 PrO^- = ión propionato
 BtO^- = ión butirato

ECUACION S.P.T. EMPLEADA EN EL METODO 4

$$K_{\alpha_T} = 2.34 (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 3.07 \phi_0 + (\sigma_1)_{DFS} + \sigma_1)_{COR} - \sigma_1)_{C.A.} \left[7 (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 1.17 (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 3.71 \phi_0 \right] +$$

$$+ (\sigma_1)_{DFS}^2 + \sigma_1)_{COR}^2 - \sigma_1)_{C.A.}^2 \left[6.99 (\sigma_3 + \sigma_4) + 3.50 (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 0.863 (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 2.74 \phi_0 \right]$$

$$K_{\beta_T} = -1.85 \left[\alpha_3^{0.75} \cdot Z_3^{0.25} \left\{ \left(\frac{\epsilon_1}{k} \right)_{DFS}^{0.5} \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_3} \right)^3 + \left(\frac{\epsilon_1}{k} \right)_{COR}^{0.5} \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_3} \right)^3 - \left(\frac{\epsilon_1}{k} \right)_{C.A.}^{0.5} \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_3} \right)^3 \right\} + \right. \\ \left. + \alpha_4^{0.75} \cdot Z_4^{0.25} \left\{ \left(\frac{\epsilon_1}{k} \right)_{DFS}^{0.5} \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_4} \right)^3 + \left(\frac{\epsilon_1}{k} \right)_{COR}^{0.5} \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_4} \right)^3 - \left(\frac{\epsilon_1}{k} \right)_{C.A.}^{0.5} \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_4} \right)^3 \right\} + \right. \\ \left. + 0.00021 \phi_0^{0.5} \left[\left(\frac{\epsilon_2}{k} \right)_{DFS}^{0.5} (\sigma_1 + \sigma_2)^3 + \left(\frac{\epsilon_2}{k} \right)_{COR}^{0.5} (\sigma_1 + \sigma_2)^3 - \left(\frac{\epsilon_2}{k} \right)_{C.A.}^{0.5} (\sigma_1 + \sigma_2)^3 \right] + \right. \\ \left. + 112 \phi_0 \left[\left(\frac{\alpha_1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^3} \right)_{DFS} + \left(\frac{\alpha_1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^3} \right)_{COR} - \left(\frac{\alpha_1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^3} \right)_{C.A.} \right] \right]$$

$$K_{\gamma_T} = 500 - 4.34 \cdot \phi_0 \quad K_{\sigma, SPT} = (K_{\alpha_T} + K_{\beta_T} + K_{\gamma_T}) \cdot 10^{-4} \left(\frac{l}{md} \right)$$

GFOP,IS .A..A
FOR 00E3-07007577-21:40:10 (1.0)

MAIN PROGRAM

STORAGE USED: CODE(1) 00052; DATA(0) 000437; BLANK COMMON(2) 000000

EXTERNAL REFERENCES (BLOCK, NAME)

0003 NINTP4
0004 NRDU4
0005 NI024
0006 NI034
0007 NKDU4
0010 XDP4
0011 N5TOP4

STORAGE ASSIGNMENT (BLOCK, TYPE, RELATIVE LOCATION, NAME)

0000	00010	1F	0001	000142	1410	0001	000161	1440	0001	000201	1470	0001	000203
0001	000235	1503	0001	000210	1500	0001	000354	1530	0001	000521	2L	0000	000161
0000	000251	202F	0000	000160	300F	0000	000177	500F	0000	000142	ALFA	0000	000144
0000	000140	BETA2	0000	000004	0A	0000	000000	0CAT	0000	000032	PCD	0000	000107
0000	000121	0D	0000	000015	00FS	0000	000150	GAMMA	0000	000040	E	0000	000112
0000	000111	ECL	0000	000117	EDFS	0000	000130	M	0000	000130	I	0000	000133
0000	I 000134	K	0000	I 000135	L	0000	I 000130	M	0000	I 000141	MN	0000	000132
0000	I 000131	MTP2	0000	I 000137	N	0000	I 000125	NEA	0000	I 000102	NEC	0000	000140
0000	D 000126	PA	0000	D 000103	PC	0000	D 000020	PCAT	0000	D 000105	PCL	0000	000130
0000	D 000123	PS	0000	D 000154	T	0000	D 000152	TOTAL	0000	D 0001070	VOM	0000	000113

00101 1* IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H),INTEGER(I-O),DOUBLE PRECISION(P-Z) 000000
00103 2* DIMENSION DCAT(5),ECAT(3),PCAT(5),DCD(6),E(3),DA(6),VOM(5) 000001
00104 3* READ(5,200)NEC,PC,PCL,DCL,ECL,PDFS,DDFS,EDFS,DC,PS,NEA,PA 000001
00122 4* READ(5,300)(DA(I),I=1,5),(VOM(I),I=1,5),(E(I),I=1,3),(DCAT(I),I=1, 000022
00122 5* 5),(ECAT(I),I=1,3),(PCAT(I),I=1,5),(DCD(I),I=1,6) 000022
00133 6* WRITE(6,1) 000054
00135 7* 1 FORMAT(1H1) 000061
00135 8* MTP2=0 000061
00137 9* MTP1=0 000062
00140 10* DO 2 J=1,6 000142
00143 11* DO 2 K=1,5 000161
00145 12* DO 2 L=1,3 000203
00151 13* DO 2 M=1,5 000203
00154 14* DO 2 N=1,3 000235
00157 15* DO 2 O=1,5 000310
00162 16* DO 2 MN=1,6 000354
00165 17* ALFA=2.38E00*(DCD(MN)**3+DA(J)**3)-3.07E00*VOM(K)+(DCL+DDFS-DCAT(M 000400
00165 18* *1)+(7.00E00*(DCD(MN)**2+DA(J)**2)+1.17E00*(DCD(MN)**3+DA(J)**3)-3. 000400
00165 19* *71E00*VOM(K))+DCL**2+DDFS**2-DCAT(M)**2)+16.99E00*(DCD(MN)+DA(J)) 000400
00165 20* **3.5E00*(DCD(MN)**2+DA(J)**2)+0.86E00*(DCD(MN)**3+DA(J)**3)-2.74E 000400
00165 21* *00*VOM(K)) 000400
00165 22* BETA1=-1.85E00*(PC**0.70*NEC**0.25*(ECL**0.5*(1+DCL/DCD(MN))**3+ED 000430
00165 23* *FS**0.5*(1+DDFS/DCD(MN))**3-ECAT(N)**0.5*(1+DCAT(M)/DCD(MN))**3)+P 000430
00165 24* *A**0.75*NEA**0.25*(ECL**0.5*(1+DCL/DA(J))**3+EDFS**0.5*(1+DDFS/DA 000430
00165 25* *J)**3-ECAT(N)**0.5*(1+DCAT(M)/DA(J))**3) 000470
00167 26* BETA2=0.21E-03*VOM(K)*E(L)**0.5*(ECL**0.5*(DCL+DD)**3+EDFS**0.5*(D 000452
00167 27* *DFS+DC)**3-ECAT(N)**0.5*(DCAT(M)+DD)**3)+1.12E02*VOM(K)*(PCL/DCL+ 000452
00167 28* *DD)**3+PDFS*(DDFS+DC)**3-PCAT(O)/DCAT(M)+DD)**3) 000452

00170 29* GAMMA=5.E02-9.34E00*VOM(K) 000454
00171 30* TOTAL=(ALFA+BETA1+BETA2+GAMMA)*1.E-04 000456
00172 31* T=0.1*PS 000453
00173 32* DIFAB=ABS(TOTAL-PS) 000455
00174 33* MTP1=MTP1+1 000470
00175 34* 1) IF(DIFAB.GT.1E-06)GO TO 2 000473
00177 35* WRITE(6,500)(DA(J),VOM(K),E(L),DCAT(M),ECAT(N),PCAT(O),DCD(MN),DIFA 000476
00177 35* *S,TOTAL,PS 000476
00213 37* MTP2=MTP2+1 000515
00214 38* 200 FORMAT(12,1D11.5,2D11.5,13,1D11.5) 000536
00215 39* 300 FORMAT(10D11.5,5D11.5,1D11.5,1D11.5,5D11.5,6D11.5) 000536
00216 40* 500 FORMAT(99,20X,'DIAMETRO DEL ANION: ',E9.4,20X,'VOLUMEN MOLAR: ', 000536
00216 41* *E9.4,20X,'PARAMETRO DE ENERGIA: ',E9.4,20X,'DCAT: ',E9.4,20X,'E 000536
00216 42* *CAT: ',E9.4,20X,'PCAT: ',E9.4,20X,'DIAMETRO DEL CATION: ',E9.4,20X 000536
00216 43* *DX,'DIFERENCIAL: ',E9.4,20X,'VALOR CALCULADO: ',E9.4,20X,'VALOR 000536
00216 44* *EXPERIMENTAL: ',E9.4) 000536
00217 45* 2 CONTINUE 000536
00227 46* WRITE(6,600)MTP1,MTP2 000536
00233 47* 200 FORMAT(10,20X,'NUMERO DE PASOS POR EL CONTROL: ',I7,20X,'NUMERO 000540
00233 48* *DE DATOS ESCRITOS: ',I3) 000545
00234 49* STOP 000545
00235 50* END 000541

Con el procedimiento de cálculo seguido en el método 2 se obtienen 40.500 valores para el coeficiente "salting" global de la reacción ($k_{s, SPT}$), correspondientes a las distintas combinaciones que se pueden establecer entre parámetros fijos y ajustables. Con el fin de seleccionar los valores que más se ajustan al obtenido experimentalmente, se han tomado solamente aquellos comprendidos en el 0,1 % de forma que con éste criterio el número de valores de coeficientes "salting" teóricos queda reducido a un número inferior a 20 para cada sal.

Los parámetros ajustables empleados en éstos últimos valores, han sido sometidos a un análisis estadístico con el objeto de seleccionar los valores de éstos parámetros más significativos, los cuales se encuentran indicados en la tabla pag. 151. De éstos parámetros, los que muestran un carácter más selectivo son los diámetros iónicos y moleculares, mientras que los correspondientes a polarizabilidades y parámetros de energía son de poca significación.

Así mismo, se han calculado empleando los parámetros seleccionados anteriormente, las distintas contribuciones de k_{α} y k_{β} al efecto "salting" de los reactivos y del complejo activado. Estos resultados se indican en la tabla pag. 152. Puede observarse que la contribución más importante al efecto "salting" corresponde al término k_{α} , de lo que puede deducirse que la presencia del electrolito provoca tanto en los reactivos como en el complejo activado un "salting out". Por otra parte, y según los valores de k_s encontrados teóricamente, la secuencia observada para las diferentes sales ensayadas es:

Formiato < Acetato < Propionato < Butirato

Esta secuencia corresponde con la encontrada experimentalmente a las concentraciones más altas de sal. No obstante, esta correspondencia sólo tiene un valor meramente cualitativo, pues como puede observarse, las diferencias entre los valores teóricos y experimentales, si se exceptúa el caso del formiato, son acusadas. Sin embargo, los cálculos teóricos anteriormente efectuados, pueden ser objeto de un mayor refinamiento para obtener valores teóricos más concordantes con los experimentales. De todas formas, los resultados que se obtienen con S.P.T. suelen dar una aproximación similar a la encontrada en nuestros cálculos.

VALORES DE LOS PARAMETROS AJUSTADOS ESTADISTICAMENTE MAS SIGNIFICATIVOS

	$E/k(^\circ K)$	$\sigma(A)$	$\alpha(A^3)$	$\phi_o(cm^3/mol)$
ACOH ⁺	118.3	4.23	-	-
ClOR	379.8	5.90	16.31	-
DFS	336.3	10.08	27.12	-
Na ⁺	en ecuación	2.0	0.21	-
HCOO ⁻	"	4.0	2.33	34
AcO ⁻	"	4.5	3.88	59
Prop ⁻	"	5.0	5.72	84
But ⁻	"	5.5	7.56	97
CA	380	9.0	23.	-

CONTRIBUCIONES PARCIALES A K_S , SPT

	K_T	K_{α}	CLOR	DFS	K_{α}	K_{α}	CA	K_{α}	CLOR	K_{β}	DFS	K_{β}	CA	K_{β}	K_S , SPT	TEORICO	EXPERIMENTAL
FORMIATO SODICO	0.035	0.755	2.012	1.629	-0.187	-0.609	-0.493	0.8700	0.8849								
ACETATO SODICO	0.024	0.943	2.504	2.029	-0.132	-0.494	-0.461	1.277	1.0128								
PROPIONATO SODICO	0.014	1.166	3.087	2.502	-0.066	-0.238	-0.192	1.653	1.0524								
BUTIRATO SODICO	0.008	1.426	3.768	3.055	-0.042	-0.137	-0.113	2.081	1.2473								

NOMENCLATURA EMPLEADA EN EL PROGRAMA DE CALCULO.-

CLOR= p-CLORANILO= C1

DFS = 1, 4-DIFENILSEMICARBAZIDA

CA = COMPLEJO ACTIVADO

DCAT= DIAMETRO COMPLEJO ACTIVADO

ECAT= PARAMETRO ENERGIA COMPLEJO ACTIVADO

PCAT= POLARIZABILIDAD COMPLEJO ACTIVADO

DCL = DIAMETRO DEL p-CLORANILO

ECL = PARAMETRO DE ENERGIA DEL p-CLORANILO

PCL = POLARIZABILIDAD DEL p-CLORANILO

DDFS= DIAMETRO DE LA DIFENILSEMICARBAZIDA

EDFS= PARAMETRO DE ENERGIA DE LA DIFENILSEMICARBAZIDA

PDFS= POLARIZABILIDAD DE LA DIFENILSEMICARBAZIDA

DD = DIAMETRO DEL DISOLVENTE

E = PARAMETRO DE ENERGIA DEL DISOLVENTE

DCD = DIAMETRO DEL ION SODIO

NEC = N° DE ELECTRONES DEL ION SODIO

PC = POLARIZABILIDAD DEL ION SODIO

DA = DIAMETRO DEL ANION EMPLEADO

NEA = N° DE ELECTRONES DEL ANION EMPLEADO

PA = POLARIZABILIDAD DEL ANION EMPLEADO

VOM = VOLUMEN MOLAL APARENTE A DILUCION INFINITA DE LA SAL
EMPLEADA.

CONCLUSIONES

- 1ª).- Se ha estudiado la influencia de una serie de sales con anión común en la cinética de la deshidrogenación de 1,4-difenilsemicarbazida con tetracloro-*p*-benzoquinona en medio ácido acético glacial.
- 2ª).- Se observa la existencia, con todas las sales ensayadas, de un efecto salino positivo. Este efecto es específico, esto es depende de la naturaleza del anión constituyente de la sal.
- 3ª).- La secuencia de velocidades de reacción inducidas por las diferentes sales no se mantiene en todo el rango de concentraciones estudiadas (0,1 - 0,9M). Así, en tanto que en el caso de las concentraciones más bajas ésta secuencia es:

Formiato > Acetato > Propionato > Butirato

a las concentraciones elevadas es:

Butirato > Propionato > Acetato > Formiato

Esta inversión, ya había sido observada en un trabajo anterior en el que se estudiaba la influencia de sales con catión común.

- 4ª).- Se discute la posibilidad de interpretar los resultados que se obtienen a bajas concentraciones, sobre la base de un modelo de interacción lateral dipolo-dipolo, concluyéndose, que si bien dicho modelo predice la secuencia en el caso de cationes, no ocurre lo mismo en el caso de los aniones.

- 5ª).- Los resultados obtenidos a las concentraciones más elevadas se estudian con base a un modelo de "salting" no estructural. Dicho estudio, que se ha apoyado en los datos de conductividad que se han obtenido, permite concluir que el citado modelo resulta válido en el caso de cationes, pero no en el caso de aniones, quizás debido a que en este caso el modelo anterior resulta demasiado simplista.
- 6ª).- Los resultados indicados en las conclusiones 4ª y 5ª ponen de relieve el carácter diferente de la solvatación de cationes y de aniones, ya señalado por otros autores. Dicho carácter parece ser más simple en el caso de los cationes en el sentido de que cuando se estudia la presencia de éstos en el medio de la reacción, los resultados pueden explicarse fácilmente con modelos relativamente sencillos.
- 7ª).- Pese a lo indicado en las conclusiones anteriores, parece claro que al igual que ocurre en el caso de los cationes, los fenómenos observados al variar el anión en la sal, obedecen principalmente al "salting" de los reactivos y complejo activado por las sales de fondo, pues la relación lineal que se encuentra entre los logaritmos de las constantes de velocidad y la concentración de sal es la que cabría esperarse en el caso de que fuese el "salting" el causante de los fenómenos observados.
- 8ª).- Se han estudiado estas cinéticas a diferentes temperaturas. Encontrándose que los resultados antes indicados se encuentran a todas las temperaturas estudiadas (24-44°C). Así mismo, el estudio de la influencia de la temperatura nos ha permitido calcular las energías de activación.

- 9^a).- Se encuentra que la variación de las energías de activación de una sal a otra y con la concentración en una sal dada no es significativa
- 10^a).- Las entropías de activación dependen marcadamente de la sal empleada como fondo y con la concentración de ésta, encontrándose una variación casi lineal entre ésta magnitud y la concentración de sal.
- 11^a).- De los resultados que se mencionan en las últimas conclusiones, parece posible concluir que los factores de solvatación que se acusan principalmente sobre las entropías de activación, son más decisivos que los electrostáticos, los cuales se acusan principalmente en las energías de activación.
- 12^a).- Se ha aplicado la S.P.T. (scaled-particle theory) para calcular los coeficientes "salting" globales de las reacciones estudiadas, encontrando una concordancia cualitativa con los experimentales.
- 13^a). La aplicación de la S.P.T, nos ha permitido calcular algunos parámetros estructurales del complejo activado.
- 14^a).- Así mismo, los resultados obtenidos con S.P.T. indican que la presencia de las sales ensayadas en la reacción estudiada produce, tanto en los reactivos como en el complejo activado, un efecto de "salting out"

BIBLIOGRAFIA

1. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1000-1001.

2. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1001-1002.

3. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1002-1003.

4. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1003-1004.

5. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1004-1005.

6. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1005-1006.

7. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1006-1007.

8. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1007-1008.

9. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1008-1009.

10. *Journal of the American Medical Association*, 1965, 193: 1009-1010.

- (1) . SANCHEZ BURGOS; Tesis Sevilla (1972)
- (2) . GUARDADO VILLAU; Tesina Sevilla (1973)
- (3) . GARCIA SANTANA; Tesina Sevilla (1973)
- (4) . GRACIANI CONSTANTE; Tesis Sevilla (1974)
- (5) . FABIANI ROMERO; Tesis Sevilla (1975)
- (6) . GARCIA SANTANA; Tesis Sevilla (1976)
- (7) . PIAZZA de la MAZA; Tesis Sevilla (1976)
- (8) . BALON ALMEIDA, Tesis Sevilla (1976)
- (9) . PEREZ VIGUERA; Tesis Sevilla (1977)
- (10). JACKMAN, BRAUDE y LINSTED; J. Chem. Soc., 3548, (1954)
- (11). VAN DER JAGT, HAAN y VAN ZANTEN; Tetrahedron, 27, 3207 (1971)
- (12). DOST; Rec. Trav. Chim., 71, 857 (1952)
- (13). INGOLD y HUGUES; J. Chem. Soc., 255 (1935)

- (14). TROST; J. Am. Chem. Soc., 89: 1847 (1967)
- (15). DUBOIS y XUAN QUANG HUYNH; J. Chimie Physique, 1972, nº 10, p. 1482 y 1488.
- (16). FAINBERG y WINSTEIN; J. Am. Chem. Soc., 78, 2763 (1956)
- (17). KLOPMAN; J. Am. Chem. Soc., 90, 223 (1968).
- (18). LAIDLER; Chemical Kinetics. Mc. Graw Hill 1965.
- (19). SCATCHARD; The Structure of Electrolytic Solutions. Cap. 2 W. J., Hamer. Ed.; J. Wiley. 1959.
- (20). ROBINSON y STOKES; Electrolyte Solutions. Butterworth 1955.
- (21). DESNOYERS y CONWAY; J. Phys. Chem. 68, 2305 (1964)
- (22). GLUECKAUF; The Structure of Electrolytic Solutions. Cap. 7 J. Hamer Ed., J. Wiley 1959.
- (23). BATES; The Chemistry of non-aqueous Solutions, vol I, pag. 97 Academic Press. 1966.
- (24). FROST y PEARSON; Kinetics and Mechanisms. J. Wiley. 1953.

- (25). HUYNH, X. Q. y DUBOIS; J. Chim. Phys., 69, 1488 (1972)
- (26). SCHNEIDER; Tomado de Solute Solvents Interactions. Cap. XI
Edit. COETZEE, J. F., RITCHIE, C. 1976.
- (27). DEBYE y AULAY; Tomado de referencia anterior.
- (28). DEBYE; Tomado de referencia (26)
- (29). GIVON, MARCUS y SHILOH; J. Phys. Chem., 67, 2495 (1963)
- (30). CONWAY, DESNOYERS y SMITH; Phil. Trans. Roy. Soc., London,
256, 389 (1964).
- (31). BOCKRIS, BOWLER-REED y KITCHENER; Trans. Faraday Soc., 47,
184 (1951).
- (32). LONG y McDEVIT; Chem. Rev., 51, 119 (1952).
- (33). PIEROTTI; J. Phys. Chem., 69, 281 (1965)
Idem , 67, 1840 (1963)
- (34). REISS, HELFAND, FRISCH y LEBOWITZ; Ibid. 32, 119 (1960)
Ibid, 31, 369 (1958)

- (35). SHOOR y GUBBINS; *Ibid.* 73, 498 (1969).
- (36). MASTERTON W. L., TEI PEI LEE; *Ibid.* 74, 1776 (1970)
- (37). CONWAY y NOVAK; *Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solution (Proc. Symp.)* 115 (1975)
- (38). MAVROYANNIS y STEPHEN; *Mol. Physic.*, 5, 629 (1962)
- (39). FAINBERG y WINSTEIN; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2763 (1956)
- (40). PERRIN y PRESSING; *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5705 (1971)
- (41). MURRELL y PRATT; *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1680 (1970)
- (42). JACKMAN, BRAUDE y LINSTREAD; *J. Chem. Soc.*, 3548 (1954)
- (43). DIMROTH; *Angew. Chem.*, 46, 571 (1933)
- (44). MASSON; *Water and Aqueous Solutions*. Edit. R. A. Horner. Capitulo 13. Wiley-Interscience. 1972.
- (45). BATICLE y COL; *C. R. Acad. Sc. Paris*. t.280 (14 Avril 1975) Serie C-925.

- (46). DOLLET y JUILLARD; Journal of Solution Chemistry, vol 5, nº 2. 1976.
- (47). KHIMENKO y DUTSYK; Russian Journal of Physical Chemistry, 10, 47, (1973)
- (48). BOTTCHEK; Theory of Electric Polarization. 2ª Edición. Vol I. Elsevier (1973)
- (49). KHIMENKO y DUTSYK; Russian Journal of Physical Chemistry. 7, 43 (1968)
- (50). SCHRIER M. Y., SCHRIER E. E. y YUH-LOO TIEN CHANG; J. Phys. Chem., 78, 165 (1974)
- (51). STIEL y THODOS; Tomado de Propiedades de los gases y líquidos. R. C. REID y SHERWOOD T. S. 1ª Ed. en español U.T.E.H.A. (1968)
- (52). BOTTCHEK; Tomado de "Ions and Ions Pairs in Organic Reactions" vol 2. Cap. 5. Michael Szwarc editor. 1974.
- (53). IVANOVA, KRUGLYAK, KHIMENKO y NGUEN SUAN NET; Russian Journal of Physical Chemistry, 4, 48 (1974) versión inglesa.
- (54). JONES y GRISWOLD; J. Am. Chem. Soc., 76, 3247 (1954).
- (55). MASTERTON, BOLGOFSKY y TEI PEI LEE; J. Phys. Chem. 75, 2809 1971

El Tribunal

coral

en el día de la fecha, para juzgar

D. Alfredo Maestro Alvarez

titulada "Efectos solenos en la cinetica de la oxidacion de la P. y difu-
sion de carbosida con P. Blocaulo: Aplicacion de la P.T. a la ind. profesio-
nal de estos criterios."

acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente
"cum laude"

Sevilla, _____ de _____ 1.9 _____

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

El Presidente,

El Secretario,

El Doctora

Alfredo Maestro