

11898

19948141

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO QUIMICA FISICA

7/990

EFFECTOS SALINOS EN LA CINETICA DE OXIDACION DEL FORMICO CON PERMAN-
GANATO

Memoria presentada por el licenciado
Maria José Gil Martínez para aspirar
al grado de Doctor en Ciencias, Sección
Químicas.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO QUIMICA FISICA

EFFECTOS SALINOS EN LA CINETICA DE OXIDACION DEL
FORMICO CON PERMANGANATO.

Por

MARIA JOSE GIL MARTINEZ

El Padrino y Director

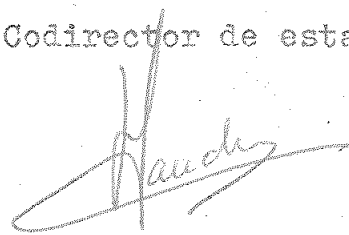


Fdo. JULIAN RODRIGUEZ VELASCO

Catedrático director del
Departamento de Química
Física.

Universidad de Sevilla

El Codirector de esta Tesis

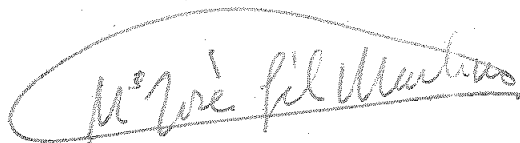


Fdo. FRANCISCO SANCHEZ BURGOS

Profesor Agregado interino
del Departamento de Química
Física.

Universidad de Sevilla

El Doctorando



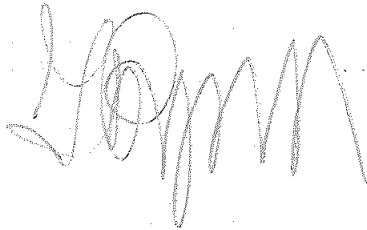
Fdo. MARIA JOSE GIL MARTINEZ

Sevilla, Enero 1.977

D. JULIAN RODRIGUEZ VELASCO, Catedrático director del Dpto 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 la dirección del Profesor Agregado D. Francisco Sanchez Burgos y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla, 30 Enero 1977



Fdo. Julian Rodriguez Velasco

Mi agradecimiento:

Al profesor Dr. D. Julian Rodríguez Velasco,
Director de esta Tesis, Director del Dpto.
de Química Física por su inestimable ayuda en
la realización de esta Tesis, y por habernos
sugerido el tema de investigación que hemos
desarrollado.

Al profesor Dr. D. Francisco Sanchez Burgos,
Adjunto numerario y Agregado interino, por
su constante colaboración, y por los apoyos
y estímulos recibidos.

A todos los miembros y compañeros del Departa-
mento que de una forma u otra colaboraron.

INDICE

1 -	Objetivos	6
2 -	Antecedentes bibliográficos	10
3 -	Parte experimental	
3-1	Medio alcalino (zona I)	24
3-2	Medio moderadamente ácido (zona II)	74
3-3	Medio altamente ácido (zona V)	116
4 -	Determinación de los parámetros de activación	120
4-1	Parámetros de activación en medio alcalino	126
4-2	Parámetros de activación en medio moderadamente ácido	130
5 -	Discusión de los resultados	131
6 -	Conclusiones	156
7 -	Bibliografía	160

OBJETIVOS

Los efectos cinéticos salinos, esto es, las variaciones que se producen en la velocidad de un proceso en disolución cuando se añaden electrolitos al medio en que dicho proceso se produce, se han empleado frecuentemente como método auxiliar para el establecimiento o confirmación de mecanismos.

Así, es bien sabido que, en disoluciones diluidas, si en el paso determinante de la velocidad de reacción intervienen dos iones del mismo signo, la presencia de electrolitos en el medio de la reacción tiene como resultado un aumento de la velocidad de reacción, aumento que es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica. Por el contrario, si en el paso determinante intervienen dos iones de signo contrario la velocidad disminuye proporcionalmente con la raíz cuadrada de la fuerza iónica. Finalmente, si en el paso determinante intervienen solo moléculas neutras o un ión y una molécula neutra, la velocidad de reacción no se altera con la fuerza iónica o varía proporcionalmente a esta magnitud, aunque en forma mucho menos marcada que en los procesos entre iones.

Es clara, pues, la posibilidad de ayudarse de un estudio de los efectos cinéticos salinos para discernir entre las distintas posibilidades antes indicadas.

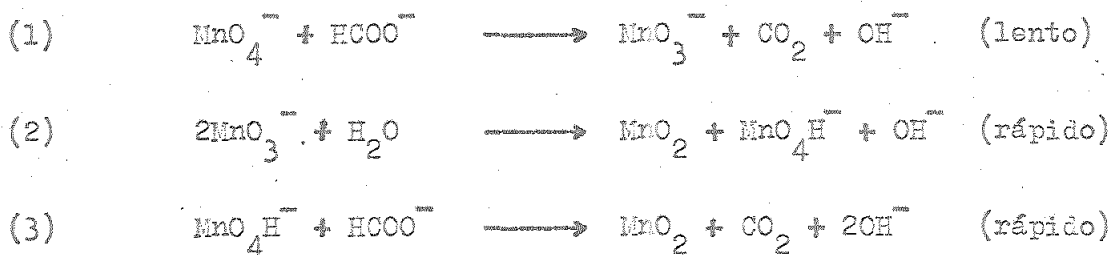
Es claro también que, en definitiva, el efecto cinético de una sal es consecuencia de las modificaciones que los iones de dicha sal provocan en el estado energético de los iones participantes (y del complejo activado). En este sentido, evidentemente, el estudio de los efectos salinos sobre procesos de mecanismos bien establecidos, permite, actuando a la inversa, llevar a cabo consideraciones sobre la termodinámica de los iones en disolución. En concreto, Monk, (1), por ejemplo, ha señalado que es posible llevar a cabo un estudio de las asociaciones iónicas mediante consideraciones basadas en los resultados de los efectos cinéticos salinos.

Al llevar a cabo este trabajo ha sido nuestra intención, precisamente, enfocarlo desde este segundo punto de vista, es decir, hemos pretendido realizar una contribución al estudio de la termodinámica de las disoluciones concentradas de electrolitos basándonos para ello en la consideración de los efectos de diversas sales, presentes en el medio de la reacción a elevadas concentraciones, sobre la cinética de la oxidación del fórmico con permanganato. El mecanismo de este proceso, como se verá seguidamente, ha sido bien establecido y, de acuerdo con los resultados de trabajos anteriores, según la acidez del medio en que tiene lugar, se produce con participación en el paso determinante de especies diferentes, que oscilan entre dos aniones, en medios alcal-

linos, y dos cationes, en medios altamente ácidos. En este sentido la reacción parece idónea para nuestros propósitos ya que, sin variar esencialmente la naturaleza química de los sustratos, resulta posible estudiar, si las hubiera, las diferencias de comportamiento de los aniones y los cationes cuando estos se someten a la acción de los electrolitos.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La oxidación del fórmico con permanganato fué estudiada por vez primera en orden al establecimiento de su mecanismo por Holluta, (2), y por Tompkins y colaboradores, (3). Los resultados de estos estudios ponen de relieve que en medios fuertemente alcalinos la velocidad de reacción resulta ser independiente del pH. Según los autores, ello es debido a que, en condiciones de alta alcalinidad, el fórmico se encuentra totalmente como ión formiato, por lo que debe admitirse que es este ión el que, como tal, toma parte en el proceso. Teniendo en cuenta que la especie de permanganato presente en estas condiciones es el ión permanganato, cabe esperar que, de ser cierto lo anterior, las sales ejerzan un efecto salino positivo, como de hecho se da. De acuerdo con ello, Tompkins y colaboradores proponen el siguiente mecanismo para el proceso que nos ocupa:



Esta situación de independencia de la velocidad de reacción con el pH se mantiene hasta valores de esta variable del orden de 5, produciéndose a partir de este punto un descenso en la velocidad de reacción, que probablemente tiene su origen en la protonación del formiato, produciéndose así la especie de fórmico molecular, menos reactiva que el ión formiato. Que ello es así queda claramente puesto de manifiesto por el hecho de que las variaciones de la velocidad de reacción con el pH son paralelas a la curva de ionización del fórmico, (4). En concreto la reactividad relativa de las especies ión formiato y formico molecular frente al permanganato ha sido establecida, como luego se verá, por Taylor y Halpern, (5).

Con posterioridad a los estudios de Tompkins y colaboradores, a los que antes nos hemos referido, Wiberg y Stewart, (6), estudiaron el efecto de la sustitución isotópica de hidrógeno en el ión formiato. Los resultados obtenidos confirman los de Tompkins en lo que respecta a la cinética. No obstante para pH elevados (alrededor de 11) la velocidad específica del proceso parece disminuir conforme progresa la reacción. De acuerdo con los autores este resultado parece tener su origen en la formación de manganato a partir del permanganato, siendo así que dicho manganato, aunque capaz de oxidar al formiato, lo hace a una velocidad del orden de $1/7$ de la del permanganato. Según este resultado indican que el tercer paso del mecanismo de Tompkins no debe tener lugar, o al menos no puede formularse como rápido frente al primero, concluyendo que el $Mn(V)$ que se forma en el primer paso debe desproporcio-

narse dando permanganato y no manganato, como indicaron Tompkins y colaboradores.

Con relación al estudio de los efectos isotópicos Wiberg y Stewart encontraron que la relación k_H/k_D , correspondiente a las constantes de velocidad del ión formiato y de su derivado deuterio-sustituido es del orden de 7, independientemente del valor del pH en que se estudie esa relación. De acuerdo con Wiberg y Stewart son posibles dos alternativas para el paso determinante que podrían dar cuenta del efecto isotópico observado. La primera alternativa supone que dicho paso envuelva la transferencia de un ión hidruro desde el formiato al permanganato, según se expresa a continuación:



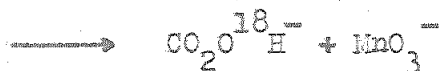
La segunda alternativa supone la transferencia de un doblete electrónico desde el oxígeno negativamente cargado del formiato al permanganato, con ruptura simultánea del enlace C - H, según el siguiente esquema:



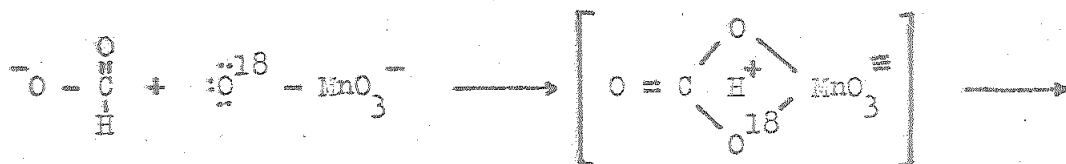
EN uno u otro caso hay ruptura del enlace C - H, lo que supone una variación de la velocidad de la reacción al llevar a cabo la sustitución isotópica, de acuerdo con lo observado.

Sin embargo, cuando se marca el permanganato con O^{18} dicho isótopo aparece en los iones $CO_3^{=}$ o CO_3H^- procedentes del CO_2 , lo que indica que paralelamente a los procesos anteriores deben tener lugar otros que justifiquen el contenido en O^{18} de los carbonatos.

Según Wiberg y Stewart estos procesos son:

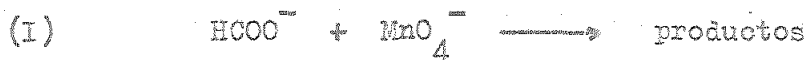


o bien:



En cualquier caso, sea cual sea el mecanismo a escala molecular, y esto es lo importante desde nuestro punto de vista, parece claramente establecido que, en el paso determinante, al menos hasta el pH del orden de 5, intervienen dos iones del mismo signo, ión formiato e ión permanganato

Como ya indicamos anteriormente, a partir de pH=5 la variación de la velocidad de reacción con el pH sigue la curva de ionización del fórmico. Esta circunstancia sugiere que, a pH mas bajos que 5 la unica especie reactiva sigue siendo el ión formiato, siendo así que la reacción se produce a menor velocidad a causa de la disminución de la concentración de dicho ión que se produce como consecuencia de la retrogradación de la disociación. Debe tenerse presente a este respecto, que si paralelamente al proceso:



tuviera lugar otro del tipo:



la ecuación de velocidad no se alteraria. En efecto, designando por k_1 y k_2 las constantes de velocidad de los procesos anteriores tendríamos:

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k_1 [\text{HCOO}^-][\text{MnO}_4^-] + k_2 [\text{HCOOH}][\text{MnO}_4^-]$$

Si se designa por K_i la constante de ionización del fórmico:

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

se tiene:

$$[\text{HCOO}^-] = K_1 \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]}$$

con lo cual la ecuación de velocidad se escribiría:

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = \left(k_2 - \frac{k_1 K_1}{[\text{H}^+]} \right) [\text{HCOOH}][\text{MnO}_4^-]$$

Esta ecuación de velocidad es del tipo:

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k [\text{HCOOH}][\text{MnO}_4^-]$$

lo que está de acuerdo con lo observado. Es de destacar que la forma de esta última ecuación se mantiene tanto si k_2 es distinta de cero como si k_2 es igual a cero, esto es, tanto si el proceso II tiene o no lugar.

Es claro que k puede determinarse experimentalmente. En ese caso, suponiendo que el producto $k_1 K_1$ no varíe mucho con la fuerza iónica, es posible obtener k_1 y k_2 representando k frente a $1/[\text{H}^+]$. En tal representación k_2 sería la ordenada en el origen y k_1 el cociente entre la pendiente de la recta resultante y K_1 .

Halpern y Taylor, (5), llevaron a cabo un estudio de la constante de velocidad aparente del proceso que nos ocupa, llegando a la conclusión de que el cociente k_1/k_2 es del orden de 2000.

Este resultado, que luego usaremos en la discusión de nuestros resultados, explica claramente por qué a pH superiores a 5 la variación de la velocidad de reacción con el pH sigue la curva de ionización del fórmico, como ya hemos repetido con anterioridad.

Con relación a otros parámetros cinéticos, y de acuerdo con los resultados de Taylor y Halpern, la energía de activación del proceso II es 3,3 Kcal/mol mas alta que la del proceso I. Este resultado podría tomarse como una indicación de que el ataque del ión formiato y del fórmico molecular por parte del permanganato se produce en forma diferente. En caso contrario sería de esperar una contribución coulombiana a la energía de activación que haría mayor dicha energía para el proceso I. Por su parte la entropía de activación es mayor para el proceso I, esto es, contribuye en el mismo sentido que la energía de activación a la mayor rapidez de ese proceso con relación al II. Esta diferencia de entropía parece confirmar la circunstancia antes indicada de que el fórmico molecular y el ión formiato son oxidados en forma diferente. Una prueba adicional a favor de esta tesis lo constituye el hecho de la insensibilidad de la reacción en que participa la forma molecular a los efectos de sustitución isotópica, lo que parece descartar que dicha reacción suponga la transferencia de un ión hidruro al permanganato. Igualmente, la reacción entre el fórmico molecular y el permanganato aparece como insensible a los efectos isotópicos del medio (sustitución del H_2O de la disolución por D_2O), en tanto que la reacción entre el permanganato y el ión formiato aparece sensible a

dicho efecto isotópico.

Habida cuenta de que en ninguno de los mecanismos indicados para esta reacción aparece el disolvente como tomando parte directamente en la reacción, este hecho parece estar relacionado con la circunstancia de que el ión formiato posiblemente esta hidratado en tanto que la especie molecular probablemente no lo está, o lo está en grado mucho menor. En relación con esto es de destacar que la importancia de los fenómenos de hidratación en la determinación de las magnitudes cinéticas, y en particular en las magnitudes de hidratación, ha sido señalada por Moelwyn-Hughes, (7), y comprobada en algunos trabajos anteriores al nuestro realizados en el Departamento, (8). En nuestra opinión los factores de hidratación serian capaces de explicar en este caso no solo el efecto isotópico del disolvente que aparece en la reacción entre iones sino tambien su menor energia de activación. En efecto, esta disminución en la energia de activación al pasar de la reacción ión-molécula al proceso ión-ión podria tener su origen en una estabilización notable del complejo activado por solvatación en el caso de la segunda reacción, consecuencia de la carga elevada (dos) del complejo activado en este segundo caso. Debe tenerse presente a efectos comparativos que si se da el valor cero para el efecto de solvatación de una especie neutra, a una especie de carga uno corresponderia un índice de solvatación del orden de 100 y a una especie de carga dos le correspondera en esta escala arbitraria un índice de solvatación 400. En cambio los fenómenos de solvatación no solo no explican las diferencias de entropia entre

los dos procesos que nos ocupan sino que parecen jugar en sentido contrario al esperado, ya que una carga elevada en el complejo activado aumentaría la electrorestricción al formarse dicho complejo activado y, consiguientemente, disminuiría la entropía de activación, en contra de lo observado. Por otra parte, como es sabido, la entropía de activación de la teoría del complejo activado se relaciona con el factor de frecuencia de choques, y no deja de ser sorprendente que, de acuerdo con los resultados de Taylor y Halpern que venimos comentando, dicho factor sea menor en el caso de la especie neutra de fórmico que en el caso de la especie cargada de este, habida cuenta que dichos choques se realizan con una especie (ión permanganato) también cargada.

A este respecto conviene señalar que si en vez del valor de la entropía de activación para el proceso ión-ión señalado por Taylor y Halpern, -15 u.e., se acepta el valor de Tompkins y colaboradores, -21 u.e., el orden de las entropías de activación sería el correcto, esto es, el proceso ión-ión tendría una entropía de activación menor que el proceso ión-molécula, ya que la de este último vale -17 u.e. En relación con los factores de entropía de activación que venimos discutiendo puede añadirse que para la oxidación del fórmico con otros oxidantes distintos del permanganato el orden de las entropías de activación aparece como correcto. Así, cuando los oxidantes son cationes, tales como Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Co^{3+} , (9), (10), la entropía de activación es mayor para el proceso de oxidación del ión, lo que en estos casos resulta normal habida cuenta que en este caso el oxidante tiene una carga de

signo opuesto a la del sustrato.

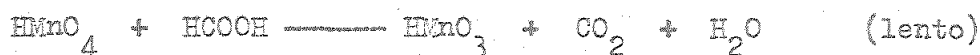
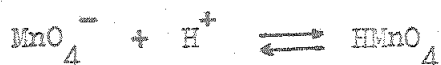
Las posibilidades de participación de diferentes especies en el proceso de oxidación global del fórmico con permanganato no quedan reducidas a las dos que hemos venido discutiendo. En efecto, como ya indicamos anteriormente a partir de $\text{pH}=5$ se produce, al aumentar la acidez, una disminución de la velocidad de reacción como consecuencia de una retrogradación de la disociación del fórmico. Este descenso de la velocidad, sin embargo, no es indefinido, apareciendo a concentraciones elevadas de ácido (del orden del 20% en el caso del sulfúrico) un aumento de la velocidad de reacción, (4). De acuerdo con Stewart este resultado parece tener su origen en una protonación del ión permanganato que, en consecuencia, participaría como ácido permangánico en el proceso de oxidación. Es de destacar que esta circunstancia que acabamos de señalar hace que la reacción



sea dominante en un margen de acidez muy estrecho. Esta circunstancia, que ha sido señalada por Stewart, (4), tiene especial interés en relación con las conclusiones que posteriormente se discutiran en este trabajo.

Las conclusiones de Stewart sobre la participación de formas moleculares del permanganato en los procesos de oxidación han sido consideradas y confirmadas recientemente por otros autores. Así, Subba Rao, (13), ha llevado a cabo un estudio de la reacción en medios concentrados en sulfúrico y fosfórico. En ambos casos se obtiene una

línea recta al representar el logaritmo de la constante de velocidad frente a la función de acidez (H_0 para el fosfórico y H_- para el sulfúrico), lo que parece confirmar la protonación del permanganato como paso previo al determinante en estas circunstancias. De acuerdo con estos resultados se sugiere el siguiente mecanismo:



A concentraciones superiores de ácido una nueva forma de reacción puede tener lugar: En efecto, puede producirse una protonación del fórmico molecular para dar HCOOH_2^+ (ó HCO^+) que participaría en la reacción en forma diferente a las otras especies. De hecho, la especie protonada de fórmico ha sido considerada por algunos autores para explicar los resultados obtenidos en la oxidación del fórmico por otros oxidantes, (11), (12).

Incluso resulta posible una quinta zona de reacción en la que las especies involucradas en la misma fuesen las especies protonadas de fórmico y permanganato. Tal posibilidad que tendría lugar para concentraciones de sulfúrico del orden del 50% o superiores ha sido propuesta por Subba Rao, (13).

En definitiva, parecen posibles cinco zonas de reacción para el proceso que nos ocupa, que se resumen en el cuadro adjunto

	Especies participantes	medios
Zona I	$\text{HCOO}^- - \text{MnO}_4^-$	pH 5
Zona II	$\text{HCOO}^- - \text{MnO}_4^-$	
	y $\text{HCOOH} - \text{MnO}_4^-$	pH 5 -- 20% SO_4H_2
Zona III	$\text{HCOOH} - \text{MnO}_4\text{H}$	20% SO_4H_2 --- ...
Zona IV	$\text{HCOOH}_2^+ - \text{MnO}_4\text{H}$	no delimitados
Zona V	$\text{HCOOH}_2^+ - \text{MnO}_4\text{H}_2^+$	conc. $\text{SO}_4\text{H}_2 > 50\%$

Nuestro trabajo comprende un estudio de los efectos salinos en las zonas I, II y V. La primera de estas zonas parece la idonea para un estudio de los efectos salinos orientado en la idea de estudiar las interacciones entre iones en disolución. No obstante, como luego se verá en la discusión de los resultados, dicho estudio resulta favorablemente complementado por el realizado en la zona II, lo que permite afirmarse en ciertas conclusiones obtenidas en el estudio realizado en la primera zona. Este carácter complementario aparece también en los resultados obtenidos en la quinta zona. Aparte de ello tiene interés confirmar las previsiones de Subba Rao y un intento en este sentido ha sido realizado también.

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN MEDIO BASICO

Para seguir la cinética del proceso que nos ocupa en medio alcalino hemos recurrido a la determinación, por el método iodométrico, del permanganato que iba quedando para distintos tiempos de reacción. Dicho método consiste en sacar muestras de la mezcla de reacción cada determinado tiempo; estas muestras, de un volumen determinado, se añaden sobre una disolución ácida que contiene yoduro en exceso y a continuación se procede a valorar el yodo, resultante de la oxidación del yoduro por el permanganato, con tiosulfato usando almidón como indicador.

La adición de yoduro en medio ácido a una disolución de permanganato reduce este último al estado Mn(II):



El yodo liberado puede ser valorado con una disolución de tiosulfato:



Debe tenerse presente, sin embargo, que la adición de yoduro al medio de la reacción no solo reduce al permanganato sino también a cualquier compuesto de Mn de valencia superior a dos presente en el medio. Puesto que la mayor parte de las oxidaciones con permanganato tienen como resultado la formación de Mn(IV) (excepto en soluciones muy básicas donde puede formarse Mn(VI) y en soluciones ácidas con reductores eficaces donde puede formarse Mn(II)), el método iodométrico

co determina no solo la concentración de permanganato sino mas bien el poder oxidante total del sistema. Así, si el permanganato ha sido completamente reducido a dióxido de manganeso, la disolución resultante todavía contiene $2/5$ del original poder de oxidación y el volumen de tiosulfato consumido en la valoración del iodo liberado por esta mezcla es $2/5$ del requerido por el permanganato antes de la reacción.

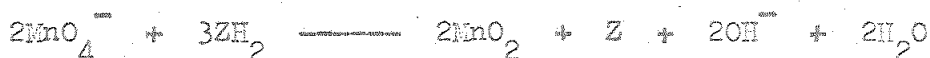


Si el permanganato ha sido completamente reducido a manganato, la disolución resultante todavía contiene $4/5$ del original poder de oxidación



La concentración de permanganato que queda en cualquier momento en la mezcla de reacción puede pues ser calculada solamente cuando se conoce la forma reducida del manganeso.

Si el permanganato reacciona con un substrato ZH_2 y lo oxida a Z en solución neutra, ácida o debilmente básica, el estado al que él es reducido en la mayoría de los casos es +4:



Si las cantidades equivalentes de permanganato y substrato reaccionantes están en razón 2:3, entonces puede obtenerse la ecuación de velocidad:

$$-\frac{d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = k \cdot (\text{MnO}_4^-) \cdot (\text{ZH}_2) \quad (1)$$

Puesto que según la estequiometria de la reacción $(\text{ZH}_2) = \frac{3}{2}(\text{MnO}_4^-)$

$$-\frac{d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = \frac{3}{2} k \cdot (\text{MnO}_4^-)^2$$

Integrando entre los límites t y 0 respectivamente:

$$\frac{3}{2} k \cdot t = \frac{1}{(\text{MnO}_4^-)_t} - \frac{1}{(\text{MnO}_4^-)_0}$$

Expresión que puede ponerse de la forma:

$$\frac{3}{2} k \cdot t \cdot (\text{MnO}_4^-)_0 = \frac{(\text{MnO}_4^-)_0}{(\text{MnO}_4^-)_t} - 1 = k \cdot t \cdot (\text{ZH}_2)_0 \quad (2)$$

Pero:

$$(\text{MnO}_4^-)_0 = \frac{V_0 \cdot N}{5} \cdot \frac{1000}{5} \quad (3)$$

donde N = normalidad de la disolución de tiosulfato y V_0 = volumen de tiosulfato consumido para la valoración a tiempo cero.

La concentración de permanganato a tiempo t es proporcional a la cantidad de tiosulfato consumido en la valoración del iodo liberado por él y por el dióxido de manganeso producido, y es dada por la expresión:

$$(\text{MnO}_4^-)_t = \frac{N}{5} \cdot \frac{1000}{v} \cdot \left[Vt - \frac{2}{3}(V_0 - Vt) \right] \quad (4)$$

donde Vt es el volumen de tiosulfato consumido en un tiempo t y v es el volumen en mililitros de la muestra.

Sustituyendo el valor de $(\text{MnO}_4^-)_0$ de la ecuación (3) y el valor de $(\text{MnO}_4^-)_t$ de la ecuación (4) en la ecuación (2) y simplificando se obtiene:

$$k \cdot t \cdot (\text{ZH}_2)_0 = \frac{V_0}{Vt - \frac{2}{3}(V_0 - Vt)} - 1 = \frac{V_0 - Vt}{Vt - \frac{2}{3}V_0}$$

Representando el cociente $V_0 - Vt / Vt - \frac{2}{3}V_0$ frente a t se debería obtener una línea recta, cuya pendiente sería $k (\text{ZH}_2)_0$. Esto es efectivamente lo que ocurre en nuestro caso como puede verse en las gráficas de las páginas 68 - 71. Queda pues demostrada la validez de la ley de velocidad mostrada en la ecuación (1).

Los valores de $V_0 - Vt / Vt - \frac{2}{3}V_0$ calculados a partir de los datos que siguen, han sido representados frente a t obteniéndose líneas rectas cuyas pendientes hemos calculado por el método de los mínimos cuadrados. Dichas pendientes han sido divididas por $(\text{HCOOH})_0$ obteniéndose así las constantes de velocidad que aparecen en la tabla de la página 72.

Disoluciones empleadas.-

Las disoluciones empleadas en este caso han sido las siguientes:

a) Disolución de ácido fórmico, preparada por dilución conveniente de

fórmico Merck, reactivo análisis. Esta disolución contenía sosa en una proporción de 1 cc de sosa 0,1M en un total de 100 cc de disolución de fórmico el cual resultó de una concentración $0,131 \cdot 10^{-2} M$.

b) Disolución de permanganato de concentración $0,8795 \cdot 10^{-3} M$.

c) Disolución de sosa conteniendo 1,5 cc de sosa 0,1M en un total de 100

Las tres disoluciones contenían además idéntica concentración de la sal en estudio, siendo esta a su vez la concentración final de dicha sal en la mezcla de reacción para cada experiencia determinada y que variará pues de una experiencia a otra.

Preparación de las muestras.-

Los reactivos se disponen por separado, situándose en un matraz 20 cc de disolución a) y 20 cc de disolución o) y en otro matraz 20 cc de disolución b) y 20 cc de disolución c). De esta forma al mezclar las concentraciones resultantes serán:

$(HCOOH) = 0,3275 \cdot 10^{-3} M$, $(MnO_4K) = 0,2197 \cdot 10^{-3} M$, $(NaOH) = 10^{-3} M$

y, como hemos dicho anteriormente, la concentración de la sal en esta mezcla será aquella concentración a la que hemos añadido dicha sal a cada una de las disoluciones de partida según los casos.

Los matraces conteniendo los reactivos se introducen en un baño de agua provisto de resistencia calefactora, termómetro de contacto relex, termómetro de precisión y sistema de agitación con el fin de mantener con exactitud una temperatura constante en toda la masa líquida.

Antes de mezclar los reactivos es necesario esperar unos

minutos para que se igualen las temperaturas del baño y los matraces.

En el momento de la mezcla se saca la primera muestra, se echa en un erlenmeyer que contenía 10 cc de disolución de I Na , la cual había sido preparada disolviendo 0,100 grs en 1000 cc, y se valora con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ el iodo resultante. De esta manera obtenemos en cada caso V_0 . Con las sucesivas muestras, que se irán sacando a intervalos de 5 ó 3 minutos, según el caso, se procede de igual forma siendo estos valores los que aparecerán bajo la denominación de V_t .

MUESTRA EN BLANCO25°C $V_0=8,05$

t en mins.	Vt en cc
------------	----------

5 7,55

10 7,25

15 7,00

20 6,80

25 6,60

30 6,40

35 6,25

40 6,10

45 5,95

50 5,85

30°C $V_0=8,00$

t en mins.	Vt en cc
------------	----------

5 7,45

10 7,10

15 6,80

20 6,55

25 6,30

30 6,10

35 6,00

40 5,85

45 5,70

50 5,55

35°C $V_0=7,70$

t en mins.	Vt en cc
------------	----------

5 7,05

10 6,75

15 6,40

20 6,05

30 5,75

35 5,50

40 5,40

45 5,20

50 5,10

40°C $V_0=8,10$

t en mins.	Vt en cc
------------	----------

5 7,35

10 6,80

15 6,30

20 —

25 5,90

30 5,60

35 5,35

40 5,20

45 5,05

NITRATO SODICO 1M

25°C Vo=7,65		30°C Vo=7,50	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	7,15	5	6,75
10	6,80	10	6,35
15	6,45	15	6,15
20	6,15	20	5,85
25	5,95	25	5,55
30	5,80	30	5,45
35	5,65	35	5,35
40	5,50	40	5,15
45	5,35	45	5,05
		50	4,90

35°C Vo=7,45		40°C Vo=7,25	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	6,50	5	6,25
10	6,05	10	5,75
15	5,65	15	5,35
20	5,40	20	5,00
25	5,20	25	4,80
30	5,00	30	4,65
35	4,85	35	4,45
40	—	40	—
45	4,60	45	4,30
50	4,50		

NITRATO SODICO 2M

25°C Vo=8,00

t en mins.	Vt en cc
---------------	-------------

5	7,65
10	6,95
15	6,40
20	6,10
25	5,75
30	5,55
35	5,35
40	5,15
45	5,00

30°C Vo=8,25

t en mins.	Vt en cc
---------------	-------------

5	7,25
10	6,65
15	6,00
20	5,65
25	5,30
30	5,15
35	4,95
40	4,80
45	4,70

35°C Vo=8,25

t en mins.	Vt en cc
---------------	-------------

5	6,75
10	6,20
15	5,65
20	5,30
25	5,00
30	4,75
35	4,60
40	4,50
45	4,40

40°C Vo=7,90

t en mins.	Vt en cc
---------------	-------------

5	6,60
9	5,95
12	5,50
15	5,20
18	5,00
21	4,80
24	4,65
27	4,50

NITRATO SODICO 2,7M

25°C Vo=8,25	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
5	7,30
10	6,75
15	6,30
20	5,95
25	5,75
30	5,50
35	5,30
40	5,15
45	5,05

30°C Vo=8,10	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
5	6,90
10	6,15
15	5,70
20	5,40
25	5,10
30	4,90
35	4,80
40	4,65
45	4,50

35°C Vo=7,90	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
6	6,25
9	5,80
12	5,35
15	5,05
18	4,90
21	4,80
24	4,65
27	4,50
30	4,40

40°C Vo=7,70	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
6	6,00
9	5,45
12	5,10
15	4,75
18	4,55
21	4,35
24	4,20
27	4,05
30	4,00

NITRATO SODICO 4M

25°C		30°C	
Vo=8,00		Vo=7,90	
t en mins.	Vt en cc	t en mins.	Vt en cc
5	7,15	5	6,65
10	6,40	10	6,00
15	6,00	15	5,40
20	5,75	20	5,10
25	5,55	25	4,85
30	5,25	30	4,70
35	5,05	35	4,50
40	4,90	40	4,35
45	4,80	45	4,25

35°C		40°C	
Vo=8,20		Vo=7,50	
t en mins.	Vt en cc	t en mins.	Vt en cc
5	6,50	6	6,10
10	5,80	9	5,50
15	5,25	12	4,95
20	4,90	15	4,60
24	4,60	18	4,35
27	4,45	21	4,15
30	4,30	24	4,00
33	—	27	3,90
36	4,15	30	3,80

NITRATO SODICO 5M

25°C Vo=8,10	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	6,90
10	6,20
15	5,85
20	5,50
25	5,20
30	4,95
35	4,80
40	4,65
45	4,55

30°C Vo=8,10	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,75
9	6,25
12	5,75
15	5,40
18	5,20
21	5,00
24	4,85
27	4,70
30	4,60

35°C Vo=8,50	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,70
9	5,85
12	5,50
15	5,25
18	5,00
21	4,80
24	4,60
27	4,45
30	4,35

40°C Vo=7,75	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	5,60
9	5,10
12	4,70
15	4,40
18	4,20
21	4,05
24	3,95
27	3,85
30	3,80

NITRATO POTASICO IM

25°C Vo=8,35	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
5	7,60
10	—
15	6,55
20	6,10
25	5,75
30	5,55
35	5,35
40	5,15
45	5,00

30°C Vo=8,50	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
5	7,30
10	6,55
15	6,05
20	5,65
25	5,35
30	5,15
35	5,00
40	4,85
45	4,75

35°C Vo=7,30	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
5	6,00
10	5,35
15	4,80
20	4,55
25	4,35
30	4,20
35	4,05
40	3,95
45	3,85

40°C Vo=7,40	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>
6	6,00
9	5,50
12	5,20
15	4,90
18	4,70
21	4,50
24	4,35
27	4,20
30	4,10

NITRATO POTASICO 2M

25°C		Vo=8,50	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
5	7,60		
10	6,85		
15	6,35		
20	6,00		
25	5,70		
30	5,50		
35	5,30		
40	5,10		
45	4,95		

30°C		Vo=8,40	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
5	7,00		
10	6,15		
15	5,70		
20	5,30		
25	5,05		
30	4,85		
35	4,70		
40	4,60		
45	4,50		

35°C		Vo=8,15	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
6	6,30		
9	5,85		
12	5,40		
15	5,10		
18	4,90		
21	4,75		
24	4,60		
27	4,50		
30	4,40		

40°C		Vo=8,25	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
6	6,20		
9	5,65		
12	5,25		
15	4,90		
18	4,70		
21	4,55		
24	4,40		
27	4,30		
30	4,20		

NITRATO POTASICO 2,7M

25°C		Vo=8,40
t en mins.	Vt en cc	
5	7,15	
10	6,50	
15	5,95	
20	5,55	
25	5,30	
30	5,10	
35	4,90	
40	4,75	
45	4,65	

30°C		Vo=8,60
t en mins.	Vt en cc	
6	7,00	
9	6,30	
12	5,85	
15	5,55	
18	5,25	
21	5,00	
24	4,85	
27	4,75	
30	4,65	

35°C		Vo=8,00
t en mins.	Vt en cc	
6	6,00	
9	5,45	
12	5,00	
15	4,75	
18	4,50	
21	4,30	
24	4,20	
27	4,10	
30	4,05	

40°C		Vo=8,00
t en mins.	Vt en cc	
6	5,40	
9	4,85	
12	4,50	
15	4,25	
18	4,05	
21	3,95	
24	3,85	
27	3,80	
30	3,75	

PERCLORATO SODICO 1M

25°C Vo=7,85	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	7,30
10	6,80
15	6,30
20	6,00
25	5,75
30	5,50
35	5,30
40	5,15
45	5,05

30°C Vo=7,10	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	6,70
10	6,05
15	5,55
20	5,15
25	4,90
30	4,65
35	4,50
40	4,35
45	4,25

35°C Vo=7,75	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	6,50
10	5,70
15	5,30
20	5,00
25	4,75
30	4,55
35	4,40
40	4,30
45	4,20

40°C Vo=7,50	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	5,90
9	5,55
12	5,00
15	4,75
18	4,55
21	4,40
24	4,30
27	4,20
30	4,10

PERCLORATO SODICO 2M

25°C		Vo=6,75	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
5	5,45		
10	5,10		
15	4,90		
20	4,70		
25	4,55		
30	4,35		
35	4,25		
40	4,15		
45	4,05		

30°C		Vo=8,00	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
5	7,20		
10	6,40		
15	5,95		
20	5,55		
25	5,30		
30	5,10		
35	4,90		
40	4,75		
45	4,65		

35°C		Vo=7,60	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
5	6,85		
10	5,85		
15	5,35		
20	4,95		
25	4,70		
30	4,45		
35	4,30		
40	4,20		
45	4,10		

40°C		Vo=8,50	
<u>t en</u>	<u>Vt</u>		
<u>mins.</u>	<u>en cc</u>		
6	7,90		
9	6,90		
12	5,90		
15	5,35		
18	5,15		
21	4,95		
24	4,80		
27	4,65		
30	4,55		

PERCLORATO SODICO 2,7M

25°C Vo=8,50	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	7,30
10	6,75
15	6,30
20	6,00
25	5,70
30	5,45
35	5,30
40	5,15
45	5,05

30°C Vo=8,35	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	6,90
10	6,10
15	5,55
20	5,25
25	5,00
30	4,80
35	4,65
40	4,55
45	4,45

35°C Vo=7,50	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,35
9	5,70
12	5,30
15	5,00
18	4,75
21	4,60
24	4,45
27	4,30
30	4,20

40°C Vo=7,90	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	5,95
9	5,20
12	4,85
15	4,65
18	4,35
21	4,25
24	4,15
27	4,05
30	3,95

PERCLORATO SODICO 4M

25°C		Vo=8,50	
t en	Vt		
mins.	en cc		
6	7,20		
9	6,80		
12	6,40		
15	6,10		
18	5,80		
21	5,60		
24	5,45		
27	5,30		
30	5,15		

30°C		Vo=8,30	
t en	Vt		
mins.	en cc		
6	6,70		
9	6,30		
12	5,90		
15	5,55		
18	5,35		
21	5,15		
24	5,00		
27	4,85		
30	4,75		

35°C		Vo=7,50	
t en	Vt		
mins.	en cc		
6	5,80		
9	5,40		
12	5,00		
15	4,70		
18	4,50		
21	4,30		
24	4,20		
27	4,10		
30	4,00		

40°C		Vo=8,00	
t en	Vt		
mins.	en cc		
6	5,75		
9	---		
12	4,75		
15	4,55		
18	4,40		
21	4,25		
24	4,10		
27	4,00		
30	3,95		

PERCLORATO SODICO 5M

25°C Vo=7,40	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,35
9	—
12	5,55
15	5,30
18	5,05
21	4,85
24	4,75
27	4,60
30	4,45

30°C Vo=7,25	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	5,95
9	5,40
12	5,10
15	4,85
18	4,60
21	4,40
24	4,30
27	4,20
30	4,10

35°C Vo=7,50	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	5,90
9	5,35
12	4,90
15	4,60
18	4,40
21	4,30
24	4,15
27	4,05
30	3,95

40°C Vo=7,10	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	5,40
9	4,75
12	4,35
15	4,15
18	3,90
21	3,75
24	3,65
27	3,55
30	3,50

NITRATO DE LITIO IM

25°C		Vo=8,20
t en mins.	Vt. en cc	
5	7,00	
10	6,75	
15	6,40	
20	6,20	
25	6,00	
30	5,85	
35	5,70	
40	5,60	
45	5,45	

30°C		Vo=7,65
t en mins.	Vt. en cc	
5	6,70	
10	6,30	
15	5,95	
20	5,60	
25	5,40	
30	5,30	
35	5,15	
40	5,00	
45	4,85	

35°C		Vo=7,70
t en mins.	Vt. en cc	
6	6,60	
9	6,25	
12	5,95	
15	5,75	
18	5,55	
21	5,40	
24	5,25	
27	5,10	
30	5,00	

40°C		Vo=7,25
t en mins.	Vt. en cc	
6	6,30	
9	5,80	
12	5,30	
15	---	
18	5,00	
21	4,85	
24	4,65	
27	4,45	
30	4,35	

NITRATO DE LITIO 2M

25°C Vo=7,60	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	7,25
10	6,70
15	6,30
20	5,95
25	5,65
30	5,45
35	5,30
40	5,15
45	5,00

30°C Vo=7,80	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	6,90
10	6,30
15	5,90
20	5,60
25	5,30
30	5,10
35	4,90
40	4,75
45	4,65

35°C Vo=7,60	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,20
9	5,90
12	5,55
15	5,30
18	5,10
21	4,95
24	4,80
27	4,65
30	4,55

40°C Vo=7,85	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,45
9	5,95
12	5,60
15	5,30
18	5,10
21	4,90
24	4,75
27	4,65
30	4,50

NITRATO DE LITIO 2,7M

25°C Vo=7,75	
t en mins.	Vt. en cc
5	7,35
10	6,80
15	6,25
20	6,00
25	5,75
30	5,50
35	5,30
40	5,15
45	5,00

30°C Vo=7,90	
t en mins.	Vt. en cc
5	7,05
10	6,40
15	5,95
20	5,55
25	5,30
30	5,15
35	4,95
40	4,75
45	4,65

35°C Vo=8,00	
t en mins.	Vt. en cc
6	6,75
9	6,25
12	5,90
15	5,60
18	5,35
21	5,10
24	4,95
27	4,85
30	4,75

40°C Vo=7,90	
t en mins.	Vt. en cc
6	6,35
9	5,90
12	5,50
15	5,25
18	4,95
21	4,75
24	4,60
27	4,50
30	4,40

NITRATO DE LITIO 4M

25°C Vo=7,85	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	7,20
10	6,80
15	6,30
20	6,00
25	5,75
30	5,50
35	5,30
40	5,15
45	5,00

30°C Vo=7,65	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	6,75
10	6,20
15	5,70
20	5,30
25	5,10
30	4,90
35	4,75
40	4,60
45	4,45

35°C Vo=7,60	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,40
9	5,90
12	5,50
15	5,20
18	5,00
21	4,80
24	4,65
27	4,50
30	4,40

40°C Vo=7,70	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,50
9	5,90
12	5,45
15	5,05
18	4,80
21	4,60
24	4,45
27	4,30
30	4,20

NITRATO DE LITIO 5M

25°C Vo=7,70	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	7,50
10	7,00
15	6,60
20	6,20
25	5,85
30	5,55
35	5,35
40	5,15
45	5,00

30°C Vo=7,70	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
5	7,40
10	7,10
15	6,40
20	5,85
25	5,50
30	5,20
35	5,00
40	4,80
45	4,65

35°C Vo=8,00	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,75
9	6,25
12	5,75
15	5,45
18	5,20
21	5,00
24	4,80
27	4,65
30	4,55

40°C Vo=8,40	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>Vt</u> <u>en cc</u>
6	6,70
9	6,10
12	5,60
15	5,30
18	5,00
21	4,85
24	4,75
27	4,60
30	4,50

MUESTRA EN BLANCO

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,1154	5	0,1294
10	0,1985	10	0,2307
15	0,2777	15	0,3333
20	0,3491	20	0,4328
25	0,4289	25	0,5483
30	0,5188	30	0,6551
35	0,5940	35	0,7142
40	0,6770	40	0,8113
45	0,7692	45	0,9200
50	0,8365	50	1,0425

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,1637	5	0,1824
10	0,2588	10	0,3651
15	0,3915	15	0,5882
20	0,5555	20	—
30	0,7303	25	0,8270
35	0,9090	30	1,0593
40	0,9913	35	1,3033
45	1,1792	40	1,4795
50	1,2871	45	1,6850

NITRATO SODICO LM

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,1222	5	0,2000
10	0,2272	10	0,3432
15	0,3539	15	0,4285
20	0,4854	20	0,5789
25	0,5882	25	0,7647
30	0,6751	30	0,8367
35	0,7722	35	0,9148
40	0,8811	40	1,0930
45	1,0043	45	1,1951
		50	1,3684

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,2698	5	0,2985
10	0,4560	10	0,5263
15	0,6741	15	0,7755
20	0,8471	20	1,0714
25	1,0135	25	1,2894
30	1,2128	30	1,4857
35	1,3903	35	1,8064
40	---	40	---
45	1,7592	45	2,1071
50	1,9407		

NITRATO SODICO 2M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,0786	5	0,2531
10	0,2800	10	0,4776
15	0,5000	15	0,8333
20	0,6551	20	1,1063
25	0,8823	25	1,4750
30	1,0425	30	1,6756
35	1,2325	35	2,0000
40	1,4615	40	2,3000
45	1,6666	45	2,5357

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,4347	5	0,3779
10	0,7068	9	0,6989
15	1,1063	12	1,0256
20	1,4750	15	1,3235
25	1,9117	18	1,5760
30	2,4137	21	1,8902
35	2,8076	24	2,1812
40	3,1250	27	2,5373
45	3,5000		

NITRATO SODICO 2,7M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,2375	5	0,3278
10	0,4347	10	0,6701
15	0,6500	15	0,9756
20	0,8679	20	1,2500
25	1,0204	25	1,6129
30	1,2500	30	1,9277
35	1,4750	35	2,1153
40	1,6756	40	2,4468
45	1,8285	45	2,8572

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,5339	6	0,5821
9	0,7954	9	0,9493
12	1,1643	12	1,2871
15	1,5079	15	1,7664
18	1,7241	18	2,1428
21	1,8902	21	2,6377
24	2,1812	24	3,1250
27	2,5373	27	3,7628
30	2,8225	30	4,0217

NITRATO SODICO 4M

25°C		30°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,2151	5	0,3581
10	0,5000	10	0,6690
15	0,7142	15	1,1160
20	0,8823	20	1,4432
25	1,0425	25	1,8047
30	1,3414	30	2,0779
35	1,5945	35	2,5373
40	1,8235	40	2,9831
45	2,0000	45	3,3486

35°C		40°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,5279	6	0,4516
10	0,9523	9	0,8000
15	1,4974	12	1,3076
20	2,0370	15	1,8125
24	2,7272	18	2,3333
27	3,2071	21	2,9130
30	3,8235	24	3,5000
33	---	27	4,0000
36	4,6550	30	4,6250

NITRATO SODICO 5N

25°C		30°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,3278	6	0,3486
10	0,6418	9	0,6146
15	0,8620	12	0,9362
20	1,1504	15	1,2500
25	1,4795	18	1,4795
30	1,8421	21	1,7613
35	2,1153	24	2,0186
40	2,4468	27	2,3287
45	2,7099	30	2,5735

35°C		40°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
6	0,5454	6	0,8600
9	1,0816	9	1,3250
12	1,4285	12	1,9062
15	1,7567	15	2,5769
18	2,1875	18	3,2272
21	2,6428	21	3,8947
24	3,2500	24	4,4705
27	3,8571	27	5,2000
30	4,3684	30	5,6428

NITRATO POTASICO 1M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,1760	5	0,3076
10	---	10	0,6190
15	0,5607	15	0,9245
20	0,8152	20	1,2666
25	1,0788	25	1,6153
30	1,2669	30	1,9142
35	1,4925	35	2,1875
40	1,7679	40	2,5173
45	2,0180	45	2,7777

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,4220	6	0,4605
10	0,8024	9	0,7480
15	1,3297	12	0,9821
20	1,6871	15	1,2886
25	2,0629	18	1,5517
30	2,4218	21	1,8831
35	2,8761	24	2,1942
40	3,2524	27	2,5806
45	3,7096	30	2,8947

NITRATO POTASICO 2M

25°C		30°C	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,2142	5	0,3846
10	0,4782	10	0,8064
15	0,7288	15	1,1538
20	0,9615	20	1,5979
25	1,2173	25	1,9822
30	1,4285	30	2,3825
35	1,6842	35	2,7611
40	2,0000	40	3,0645
45	2,2903	45	3,4210

35°C		40°C	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
6	0,6085	6	0,7069
9	0,8880	9	1,1063
12	1,2850	12	1,5384
15	1,6576	15	2,0937
18	1,9817	18	2,5357
21	2,2818	21	2,9600
24	2,6492	24	3,5000
27	2,9435	27	3,9500
30	3,2894	30	4,5000

NITRATO POTASICO 2,7M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,3298	6	0,4494
10	0,6050	9	0,8041
15	0,9459	12	1,1410
20	1,3013	15	1,4454
25	1,5979	18	1,8508
30	1,8965	21	2,3076
35	2,2727	24	2,6595
40	2,6258	27	2,9389
45	2,9069	30	3,2644

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,7142	6	1,1818
9	1,1333	9	1,9090
12	1,6666	12	2,6923
15	2,0967	15	3,5714
18	2,6923	18	4,6470
21	3,3636	21	5,4000
24	3,8000	24	6,3846
27	4,3333	27	7,0000
30	4,6470	30	7,7272

PERCLORATO SODICO IM

25°C		30°C	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,1322	5	0,1156
10	0,2868	10	0,3271
15	0,4905	15	0,5719
20	0,6468	20	0,8441
25	0,8045	25	1,0679
30	0,9957	30	1,3535
35	1,1805	35	1,5662
40	1,3432	40	1,8211
45	1,4659	45	2,0212

35°C		40°C	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,3676	6	0,5517
10	0,7884	9	0,7647
15	1,1136	12	1,2500
20	1,4473	15	1,5714
25	1,8181	18	1,9032
30	2,2068	21	2,2142
35	2,5769	24	2,4615
40	2,8750	27	2,7500
45	3,2272	30	3,0909

PERCLORATO SODICO 2M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,4727	5	0,2000
10	0,6875	10	0,5000
15	0,8409	15	0,7454
20	1,0250	20	1,0425
25	1,1891	25	1,2857
30	1,4545	30	1,5263
35	1,6129	35	1,8235
40	1,7931	40	2,0967
45	2,0000	45	2,3103

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,1968	6	0,1333
10	0,6227	9	0,4571
15	0,9740	12	1,0400
20	1,3874	15	1,6153
25	1,7469	18	1,9142
30	2,2340	21	2,2903
35	2,6190	24	2,6428
40	2,9310	27	3,0800
45	3,3018	30	3,4347

PERCLORATO SODICO 2,7M

25°C		30°C	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0-V_t}{V_t-2/5V_0}$</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0-V_t}{V_t-2/5V_0}$</u>
5	0,3076	5	0,4072
10	0,5223	10	0,8152
15	0,7586	15	1,2669
20	0,9615	20	1,6230
25	1,2173	25	2,0180
30	1,4878	30	2,4315
35	1,6842	35	2,8244
40	1,9142	40	3,1404
45	2,0909	45	3,5135

35°C		40°C	
<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0-V_t}{V_t-2/5V_0}$</u>	<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>$\frac{V_0-V_t}{V_t-2/5V_0}$</u>
6	0,3432	6	0,6989
9	0,6666	9	1,3235
12	0,9562	12	1,8047
15	1,2500	15	2,1812
18	1,5714	18	2,9831
21	1,8125	21	3,3486
24	2,1034	24	3,7878
27	2,4615	27	4,3258
30	2,7500	30	5,0000

PERCLORATO SODICO 4M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,3421	6	0,4733
9	0,5000	9	0,6711
12	0,7000	12	0,9302
15	0,8888	15	1,2331
18	1,1250	18	1,4532
21	1,3181	21	1,7213
24	1,4878	24	1,9642
27	1,6842	27	2,2549
30	1,9142	30	2,4825

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,6071	6	0,8823
9	0,8750	9	—
12	1,2500	12	2,0967
15	1,6470	15	2,5555
18	2,0000	18	3,0000
21	2,4615	21	3,5714
24	2,7500	24	4,3333
27	3,0909	27	5,0000
30	3,5000	30	5,4000

PERCLORATO SODICO 5M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,3097	6	0,4262
9	---	9	0,7400
12	0,7142	12	0,9772
15	0,8974	15	1,2307
18	1,1244	18	1,5588
21	1,3492	21	1,9000
24	1,4804	24	2,1071
27	1,7073	27	2,3471
30	1,9798	30	2,6250

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,5517	6	0,6640
9	0,9148	9	1,2303
12	1,3684	12	1,8211
15	1,8125	15	2,2519
18	2,2142	18	3,0188
21	2,4615	21	3,6813
24	2,9130	24	4,2592
27	3,2857	27	5,0000
30	3,7368	30	5,4545

NITRATO DE LITIO IM

25°C		30°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,3225	5	0,2609
10	0,4178	10	0,4166
15	0,5769	15	0,5882
20	0,6849	20	0,8070
25	0,8088	25	0,9615
30	0,9143	30	1,0491
35	1,0330	35	1,1961
40	1,1206	40	1,3659
45	1,2672	45	1,5642

35°C		40°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
6	0,3125	6	0,2794
9	0,4574	9	0,5000
12	0,6097	12	0,8125
15	0,7303	15	—
18	0,8704	18	1,0714
21	0,9913	21	1,2307
24	1,1290	24	1,4867
27	1,2871	27	1,8064
30	1,4062	30	2,0071

NITRATO DE LITIO 2M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,0831	5	0,2380
10	0,2459	10	0,4716
15	0,3987	15	0,6834
20	0,5670	20	0,8870
25	0,7471	25	1,1467
30	0,8921	30	1,3636
35	1,0176	35	1,6292
40	1,1611	40	1,8711
45	1,3265	45	2,0588

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,4430	6	0,4229
9	0,5944	9	0,6761
12	0,8167	12	0,9146
15	1,0176	15	1,1805
18	1,2135	18	1,4030
21	1,3874	21	1,6761
24	1,5909	24	1,9254
27	1,8322	27	2,1192
30	2,0198	30	2,4632

NITRATO DE LITIO 2,7M

25°C		30°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
5	0,0941	5	0,2185
10	0,2567	10	0,4639
15	0,4761	15	0,6989
20	0,6034	20	0,9832
25	0,7547	25	1,2149
30	0,9375	30	1,3819
35	1,1136	35	1,6480
40	1,2682	40	1,9811
45	1,4473	45	2,1812

35°C		40°C	
t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$	t en mins.	$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$
6	0,3521	6	0,4858
9	0,5737	9	0,7299
12	0,7777	12	1,0256
15	1,0000	15	1,2679
18	1,2325	18	1,6480
21	1,5263	21	1,9811
24	1,7428	24	2,2916
27	1,9090	27	2,5373
30	2,0967	30	2,8225

NITRATO DE LITIO 4M

25°C		30°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,1600	5	0,2439
10	0,2868	10	0,4615
15	0,4905	15	0,7386
20	0,6468	20	1,0491
25	0,8045	25	1,2500
30	0,9957	30	1,4945
35	1,1805	35	1,7159
40	1,3432	40	1,9805
45	1,5322	45	2,3021

35°C		40°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
6	0,3571	6	0,3508
9	0,5944	9	0,6382
12	0,8536	12	0,9493
15	1,1111	15	1,3451
18	1,3265	18	1,6860
21	1,5909	21	2,0394
24	1,8322	24	2,3722
27	2,1232	27	2,7868
30	2,3529	30	3,1250

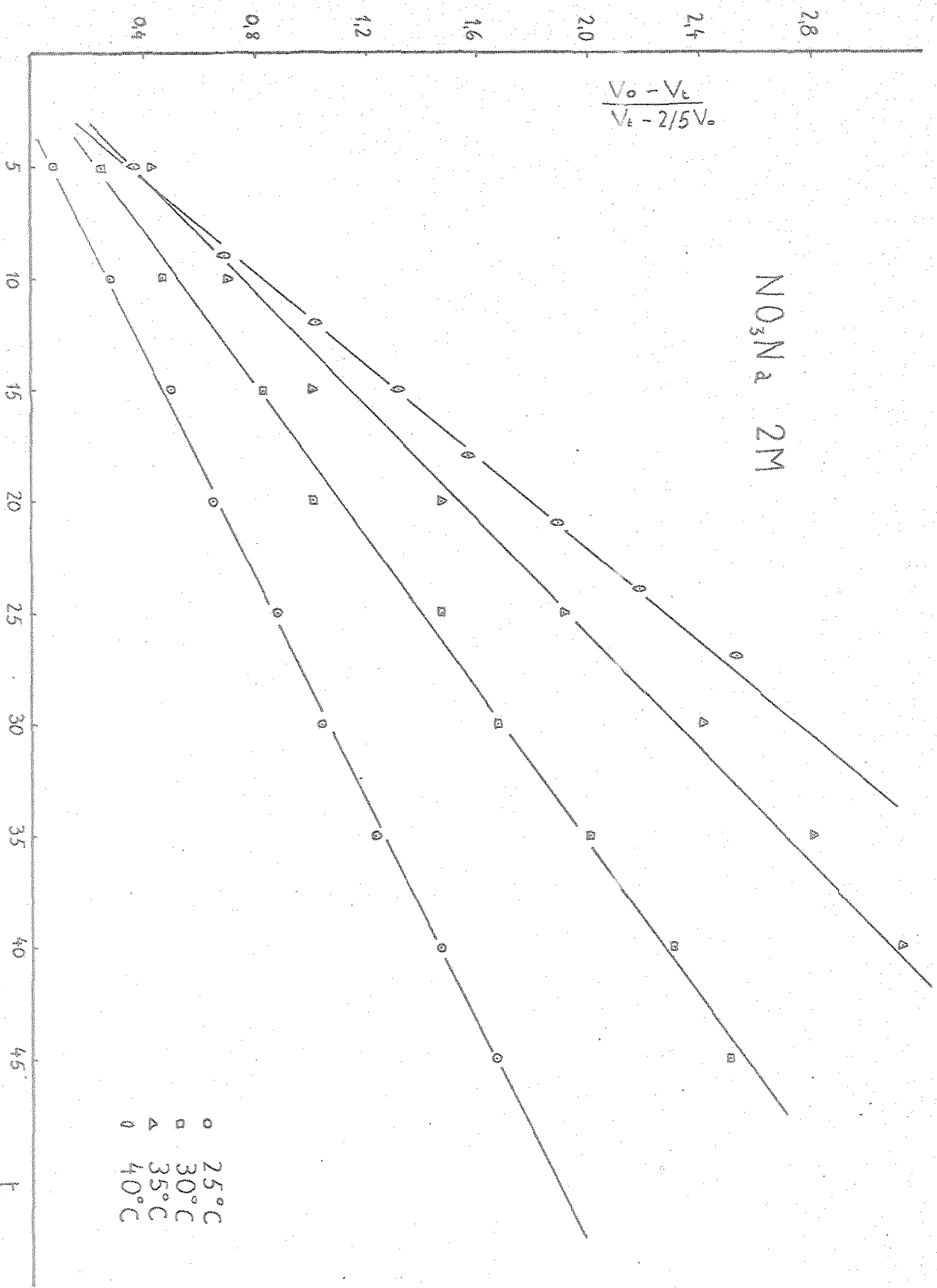
NITRATO DE LITIO 5M

25°C		30°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
5	0,0452	5	0,0690
10	0,1785	10	0,1492
15	0,3125	15	0,3915
20	0,4807	20	0,6680
25	0,6678	25	0,9009
30	0,8704	30	1,1792
35	1,0352	35	1,4062
40	1,2318	40	1,6860
45	1,4062	45	1,9426

35°C		45°C	
<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>	<u>t en mins.</u>	<u>$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$</u>
6	0,3521	6	0,5089
9	0,5737	9	0,8394
12	0,8823	12	1,2500
15	1,1333	15	1,5979
18	1,4000	18	2,0731
21	1,6666	21	2,3835
24	2,0000	24	2,6258
27	2,3103	27	3,0645
30	2,5555	30	3,4210

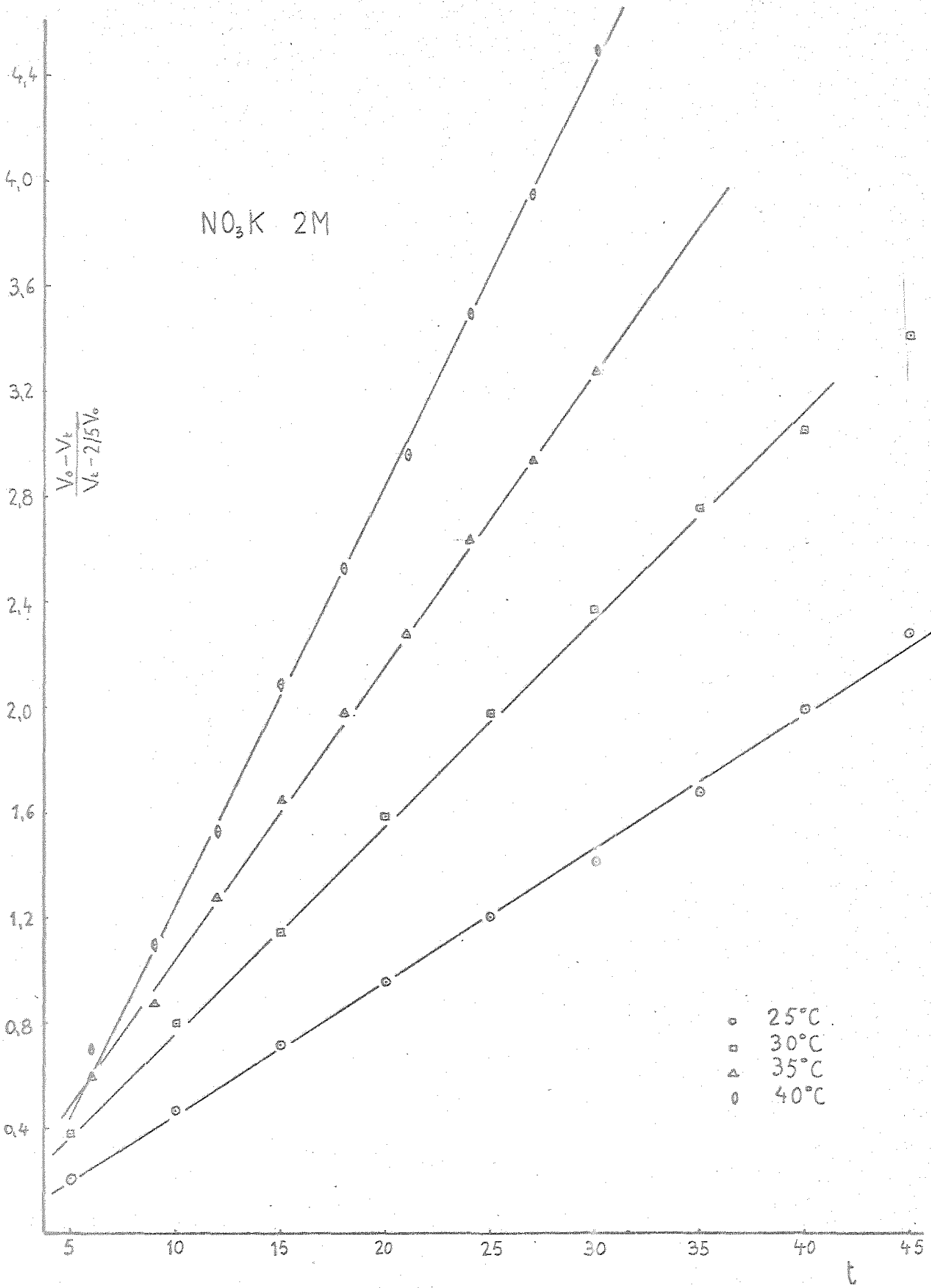
NO₃N₂ 2M

$$\frac{V_0 - V_c}{V_E - 2/5V_0}$$

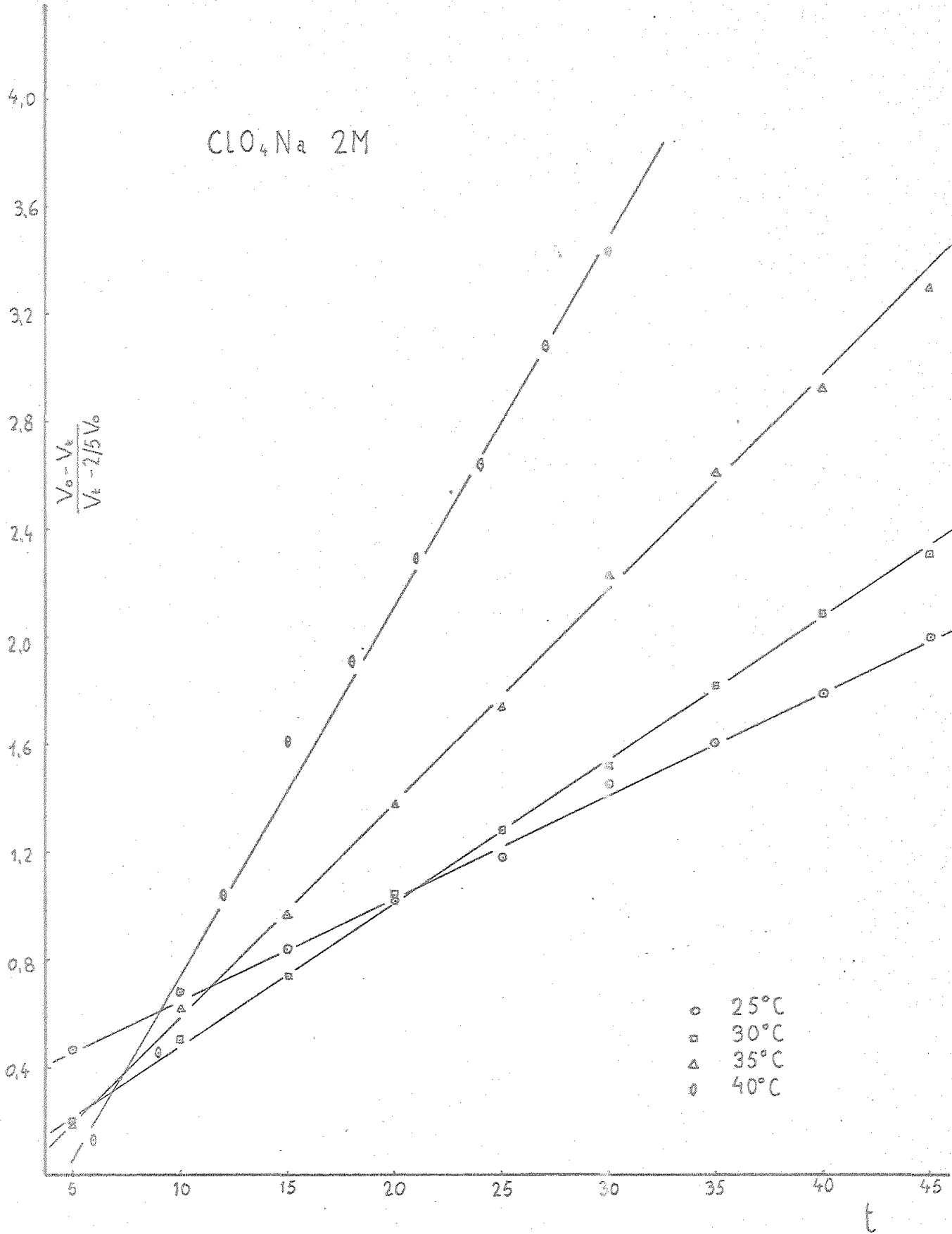


NO_3K 2M

$$\frac{V_0 - V_t}{V_t - 2/5V_0}$$



ClO4Na 2M

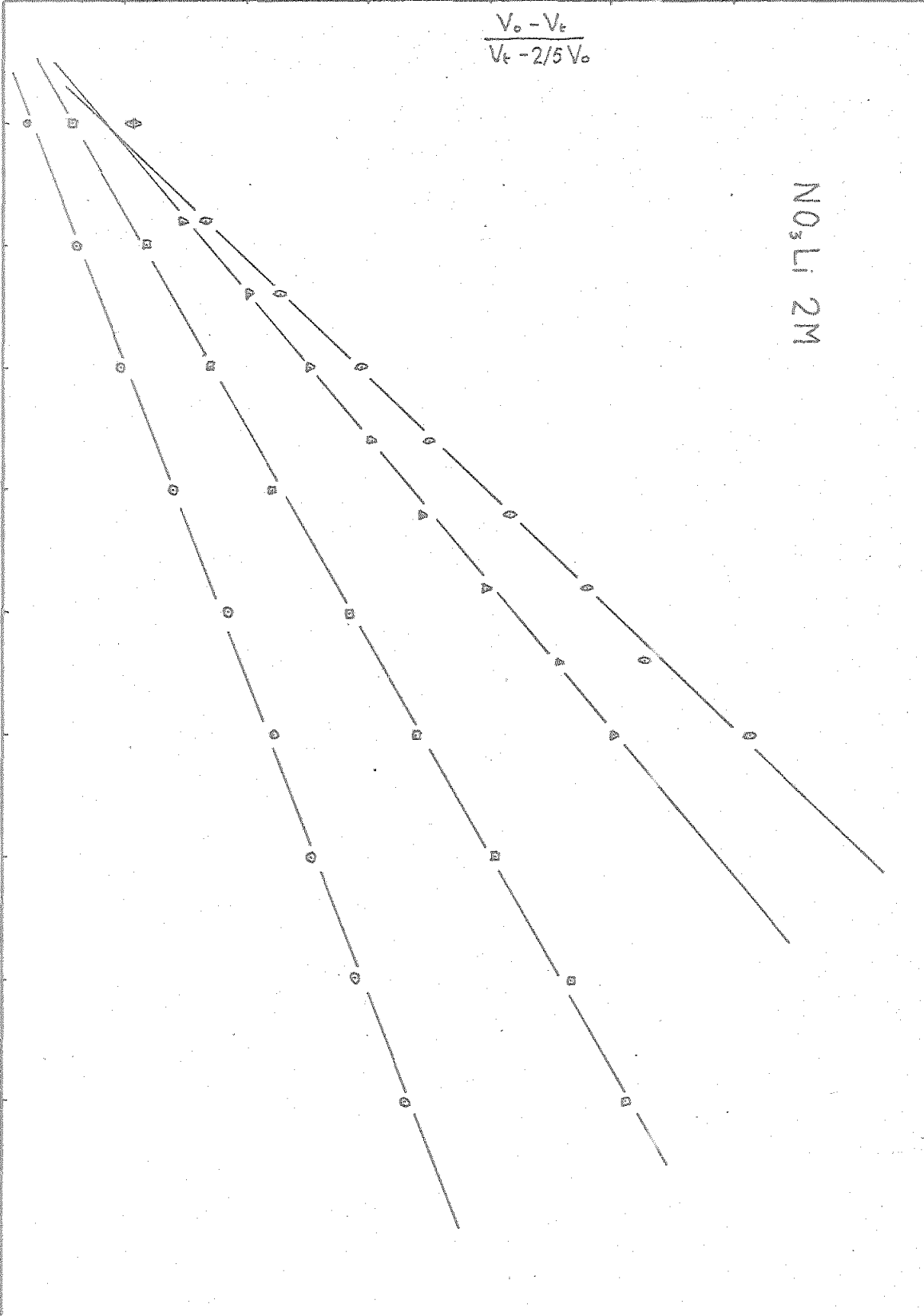


NO₃Li 2M

$$\frac{V_o - V_t}{V_t - 2/5 V_o}$$

2.4
2.0
1.6
1.2
0.8
0.4

5
10
15
20
25
30
35
40
45
t



Valores de k (en l mol⁻¹ min.⁻¹) obtenidas en medio basico

TEMPERATURA	25°C	30°C	35°C	40°C
Muestra en blanco	49	61	76	113
Nitrato sódico 1M	66	77	113	142
Nitrato sódico 2M	119	178	243	299
Nitrato sódico 2,7M	123	187	283	455
Nitrato sódico 4M	134	228	416	539
Nitrato sódico 5M	185	283	462	643
Nitrato potásico 1M	141	193	246	310
Nitrato potásico 2M	155	233	343	477
Nitrato potásico 2,7M	200	371	537	885
Perclorato sódico 1M	106	150	218	325
Perclorato sódico 2M	115	163	242	423
Perclorato sódico 2,7M	142	240	303	532
Perclorato sódico 4M	192	261	374	585
Perclorato sódico 5M	208	283	397	628
Nitrato de litio 1M	71	97	139	212
Nitrato de litio 2M	94	141	201	254
Nitrato de litio 2,7M	102	150	233	308
Nitrato de litio 4M	106	152	254	355
Nitrato de litio 5M	111	159	285	372

VALORES DE log k

TEMPERATURA	25°C	30°C	35°C	40°C
Muestra en blanco	1,6902	1,7853	1,8808	2,0530
Nitrato sódico 1M	1,8195	1,8864	2,0530	2,1522
Nitrato sódico 2M	2,0755	2,2504	2,3856	2,4756
Nitrato sódico 2,7M	2,0899	2,2718	2,4517	2,6580
Nitrato sódico 4M	2,1271	2,3579	2,6190	2,7315
Nitrato sódico 5M	2,2671	2,4517	2,6646	2,8082
Nitrato potásico 1M	2,1492	2,2855	2,3909	2,4913
Nitrato potásico 2M	2,1903	2,3673	2,5352	2,6785
Nitrato potásico 2,7M	2,3010	2,5693	2,7299	2,9469
Perclorato sódico 1M	2,0253	2,1760	2,3384	2,5118
Perclorato sódico 2M	2,0607	2,2121	2,3838	2,6263
Perclorato sódico 2,7M	2,1522	2,3802	2,4814	2,7259
Perclorato sódico 4M	2,2833	2,4166	2,5728	2,7671
Perclorato sódico 5M	2,3180	2,4517	2,5987	2,7979
Nitrato de litio 1M	1,8512	1,9867	2,1430	2,3263
Nitrato de litio 2M	1,9731	2,1492	2,3032	2,4048
Nitrato de litio 2,7M	2,0086	2,1760	2,3673	2,4885
Nitrato de litio 4M	2,0253	2,1818	2,4048	2,5502
Nitrato de litio 5M	2,0453	2,2014	2,4548	2,5705

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN MEDIO MODERADAMENTE ACIDO

La obtención de los resultados experimentales en medio moderadamente ácido se ha llevado a cabo midiendo el CO_2 producido como consecuencia de la reacción. Para ello hemos empleado un manómetro Warburg. Está constituido por un tubo de vidrio de sección aproximada de 1 cm^2 , en el que se han practicado dos conductos capilares de 1 mm^2 de sección. Se le ha acoplado una escala graduada en mm para facilitar las medidas.

Uno de los conductos capilares, termina en un ensanchamiento que puede adaptarse a la boca de un frasco en el que se desarrolla la reacción cuyo desprendimiento gaseoso medimos. El otro conducto capilar termina en un cabo que va abierto a la atmósfera de forma que las lecturas del manómetro, expresadas en diferencias de alturas del líquido manométrico en las ramas, corresponden a las diferencias de presión entre la interior y la atmosférica.

Este tubo con sus conductos capilares está unido por su parte inferior a un recipiente que contiene el líquido manométrico, en nuestro caso mercurio.

El conjunto va montado sobre una chapa metálica que lleva

en su parte inferior un tornillo que ejerce una presión sobre el depósito de mercurio permitiendo graduar la altura de este en los capilares.

Para regularizar el desprendimiento gaseoso se somete el conjunto frasco-manómetro a una agitación continua. Para esto, el soporte metálico se puede acoplar a un dispositivo de agitación que lleva una serie de poleas que permiten graduar la velocidad de agitación y lo que es más importante, mantener esta constante.

Cuando el sistema se está utilizando, el frasco que contiene los reactivos se encuentra introducido en un recipiente con agua, de unos 30 litros de capacidad y que sirve como termostato. Para esto el tanque va provisto de una resistencia calefactora, termómetro de contacto relex, termómetro de precisión y un dispositivo de agitación que mantiene la temperatura uniforme en toda la masa líquida.

Es conveniente que las lecturas se realicen a volumen constante, para esto antes de empezar la reacción se colocan las ramas del manómetro en una división determinada y cada vez que se hace una lectura se lleva la rama en contacto con el recipiente de reacción, hasta la división en que estaba al principio.

Manteniéndose de esta forma el volumen constante, como la temperatura es constante, la cantidad de gas desprendido es proporcional a la diferencia de altura entre las dos ramas del manómetro. Designando esta por h se cumple:

$$X = h.K$$

donde X es la cantidad de gas desprendido, h la diferencia de altura entre las ramas y K la constante de proporcionalidad.

Naturalmente el calculo de X a partir de la medida de h requiere conocer el valor de K .

Determinación de K .

Se utilizará el siguiente criterio de signos: Serán consideradas positivas las cantidades de gas desprendidas en la reacción y negativas las que se absorban. Las cantidades se expresaran en mm^3 o cm^3 y las lecturas, h , en mm o cm .

Llamando:

V_g : volumen que ocupa el gas en el conjunto frasco-manómetro.

V_f : volumen del liquido en el frasco.

T : temperatura absoluta del baño de agua.

P : presión inicial en el vaso. En general se considera igual a la presión atmosférica actual.

P_o : presión atmosférica normal.

p : presión de vapor de agua a la temperatura T .

s : solubilidad del gas desprendido en la reacción (expresada en mm^3 de gas que se disuelven, en c.n., en un mm^3 de liquido)

La cantidad de gas en el espacio vacío del conjunto frasco-manómetro, en el instante inicial, viene dada por:

$$V_g = \frac{273}{T} \cdot \frac{P-p}{P_o}$$

y la cantidad de gas disuelto, también en el instante inicial, por:

$$V_f \cdot s \cdot \frac{P-p}{P_0}$$

Las cantidades correspondientes, al final de la experiencia, están dadas respectivamente, por:

$$V_g \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{P-p+h}{P_0} \quad \text{y} \quad V_f \cdot s \cdot \frac{V-p+h}{P_0}$$

Como la cantidad de gas es, naturalmente, la que se ha originado más la que había inicialmente, se cumplirá evidentemente:

$$\left(V_g \cdot \frac{273}{T} + V_f \cdot s \right) \frac{P-p+h}{P_0} = \left(V_g \cdot \frac{273}{T} + V_f \cdot s \right) \frac{P+p}{P_0} - x$$

de donde:

$$x = \frac{V_g \cdot \frac{273}{T} + V_f \cdot s}{P_0} \cdot h \quad (1)$$

El cociente que multiplica a h en la expresión (1) es K , constante de proporcionalidad entre la cantidad de gas desprendido y la diferencia de altura de las dos ramas del manómetro. Este cociente es una constante, siempre que lo sean T , V_f y V_g . Estos volúmenes permanecen constantes, pero la T varía, por lo que cada par frasco-manómetro tiene una constante distinta a cada temperatura. Hay que hacer, por tanto, un calibrado de cada par que se vaya a utilizar en las experiencias.

Calibrado.-

El calibrado del par frasco-manómetro, esto es, la determinación de su constante a una temperatura dada, consiste en la determinación de V_g , según puede deducirse de la consideración de la expresión (1) del apartado anterior. El procedimiento para llevar a cabo tal deter-

minación ha sido descrito por R. Gutierrez (14) y en esencia se lleva a cabo llenando el citado volumen de Hg y pesando este. Una ligera modificación de este procedimiento de calibrado fué introducida por J.K. Prieto (15). Determinado V_g y conocidos s y V_f , el cálculo de K es inmediato.

Posteriormente F. Sanchez, (11), introdujo una modificación del método de calibrado. Consistía en medir la cantidad de gas, a ser posible el mismo que luego se obtendrá en la reacción de estudio. El gas medido se obtiene mediante una reacción rápida.

De acuerdo con lo anterior, si llamamos x a la cantidad de gas producido en la reacción de calibrado y h_c y K_c , respectivamente a la altura medida en el par patrón y a su constante, se cumplirá:

$$x = h_c \cdot K_c$$

y, para esa misma cantidad de gas, en otro par cuya constante deseamos obtener se cumplirá, análogamente:

$$x = h \cdot K$$

Dividiendo miembro a miembro las dos expresiones anteriores y despejando K resulta:

$$K = \frac{h_c \cdot K_c}{h}$$

fórmula que nos permite hallar K , siempre que conozcamos h , que se obtiene mediante una sencilla determinación experimental.

A continuación se incluyen las tablas de constantes obte-

nidas por este procedimiento.

Datos de calibrado.--

Constantes con Hg

Temp. °C	M-686 F-1977	M-606 F-1976	M-397 F-011	M-681 F-476	M-789 F-161
25	19,20	17,75	16,38	17,25	17,14
30	18,69	17,25	15,91	16,66	16,66
35	18,20	16,82	15,56	16,28	16,27
40	17,84	16,35	15,16	15,84	15,91
45	17,40	16,05	14,84	15,49	15,63

Constantes relativas al par tipo: K/Ko

25	1,172	1,084	1,000	1,053	1,046
30	1,175	1,084	1,000	1,047	1,047
35	1,170	1,081	1,000	1,046	1,046
40	1,177	1,078	1,000	1,045	1,049
45	1,173	1,082	1,000	1,044	1,053

Disoluciones empleadas.--

Las disoluciones empleadas para la realización de estas experiencias han sido las siguientes:

a) Disolución de ácido fórmico, preparada por dilución conveniente de fórmico Merck, reactivo análisis. La valoración del fórmico se hizo con sosa, previamente valorada con ftalato ácido de potasio, usando fenolftaleína como indicador.

La concentración de esta disolución de fórmico era 0,2618M y contenía ácido perclórico en una proporción de 18 cc en un total de 100

b) Disolución de permanganato potásico preparada por pesada de una cantidad adecuada.

La concentración de permanganato era 0,1745M. La valoración se realizó frente a oxalato sódico garantizado como patrón.

La elección de las concentraciones de reactivos se hizo de manera que la cantidad de gas desprendido en las experiencias no rebasasen las posibilidades de medida de los manómetros. El líquido empleado es mercurio, como ya se ha indicado.

Preparación de las muestras.-

Los reactivos se disponen por separado en el frasco, situándose en el fondo de este 0,5 cc de disolución de permanganato y 1 cc de disolución de perclórico o de disolución que contiene a este y a la sal cuya influencia se estudia. En la tubuladura lateral del frasco se pone 0,5 cc de disolución de fórmico.

La disolución de perclórico utilizada en la muestra en blanco, así como en las experiencias realizadas en presencia de sales, contiene dicho ácido en la proporción de 12 cc de este en un total de 100 cc de disolución.

Antes de mezclar las disoluciones, dando con ello comienzo la reacción, se hace una previa lectura de la división que corresponde al líquido manométrico, lectura que se toma como cero para referir medidas posteriores correspondientes al desarrollo de la reacción.

También es necesario, antes del mezclado, esperar unos minutos para que se igualen las temperaturas del baño y del frasco. La consecución de este equilibrio puede comprobarse cerrándose la comunicación

del frasco con la atmósfera. Si el baño y el recipiente de reacción no estan a la misma temperatura se produce un desnivel en las ramas del manómetro, consecuencia de la interacción termica de ambos sistemas. Por el contrario, si ambos estan a la misma temperatura, no se observa ningún desnivel en el líquido manométrico. El tiempo necesario de espera suele ser de unos 15 ó 20 minutos, dependiendo de la temperatura a que se realice la experiencia.

Una vez tomadas las precauciones que hemos indicado, se mezclan los reactivos y se pulsa el cronómetro.

Se han hecho en cada caso varias experiencias en las mismas condiciones, promediando los resultados de las mismas para obtener un valor medio. Para hacer este promedio hemos de referir todas las lecturas a un mismo par frasco-manómetro, en nuestro caso el par M-397, F-011.

Hay que tener en cuenta que cada conjunto tiene una constante K distinta. La referencia al par tipo cuya constante designamos por K_0 , puede hacerse, multiplicando la lectura obtenida con el par en cuestión, por el cociente K/K_0 , siendo K la del par de experiencia. Se han expresado los valores de estos cocientes en la tabla de la pagina 80

Los resultados experimentales obtenidos se han expresado en forma de tablas en las paginas que siguen. En ellas se indican la temperatura de las experiencias, la composición de las muestras y la media, de las lecturas obtenidas, una vez referidas al par tipo. La primera columna indicará los tiempos a que corresponden las lecturas.

Hay que indicar por último, que la molaridad de la sal que aparece en las tablas, es la correspondiente al centímetro cúbico de la disolución de la sal en cuestión añadida, y no a la concentración final de la mezcla de reacción que lógicamente será la mitad de la indicada.

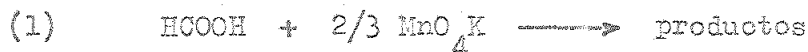
A partir de estos datos las constantes de velocidad se han obtenido en la forma siguiente:

Habida cuenta que la reacción es de primer orden con respecto al fórmico y al permanganato debe cumplirse:

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (\text{conc. de fórmico}) \cdot (\text{conc. de permanganato})$$

siendo x la representación de cualquier cantidad que exprese la aparición del producto de la reacción, en este caso anhídrido carbónico.

Dado que un mol de fórmico origina al oxidarse un mol de anhídrido carbónico, hemos utilizado, para facilitar los cálculos, la siguiente expresión de la ecuación de la reacción:



Sobre esta base, llamando a' a la concentración inicial de fórmico y b a la de permanganato, siendo $b = 2/3 a'$, tendremos:

$$(2) \quad \frac{dx'}{dt} = k'(a' - x') \left(b - \frac{2}{3} x'\right)$$

multiplicando y dividiendo por $3/2$, resulta:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{2}{3} k'(a' - x') \left(b \frac{3}{2} - x'\right) = \frac{2}{3} k'(a' - x')^2$$

Dicha expresión puede ponerse en la forma:

$$\frac{dx''}{(a'' - x'')^2} = \frac{2}{3} k'' \cdot dt$$

Integrando esta expresión entre los límites:

$$\begin{array}{ll} t = 0 & x'' = 0 \\ t = t & x'' = x'' \end{array}$$

resulta:

$$\frac{1}{a'' - x''} = k t - \frac{1}{a''} \quad \text{siendo } k = \frac{2}{3} k''$$

En consecuencia: La representación de $\frac{1}{a'' - x''}$ frente a t debe dar lugar a una línea recta cuya pendiente es precisamente la constante de velocidad. Prescindiendo de $\frac{1}{a''}$ que no tiene significación para nuestros propósitos actuales resulta:

$$\frac{1}{a'' - x''} = k t \quad (A)$$

Experimentalmente, sin embargo, no hemos medido x'' , sino x , variación de presión (en mm de Hg) correspondiente a la cantidad de gas desprendido.

x y x'' se relacionan de la forma siguiente:

$$x = \text{altura leída}$$

$$x \cdot K = \text{vol. de gas desprendido en c.n.} = n^{\circ} \text{ de moles} \cdot 22400000$$

$$n^{\circ} \text{ de moles} = \frac{x \cdot K}{22400000}$$

$$x'' = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{\text{volumen}} = \frac{x \cdot K}{22400000 \cdot V} = x \cdot K(T)$$

donde:

$$K(T) = \frac{K}{22400000 \cdot V}$$

Por tanto:

$$\frac{1}{a-x \cdot K(T)} = k \cdot t$$

o bien:

$$\frac{1}{a-x} = K(T) \cdot k \cdot t$$

donde:

$$a = \frac{\text{nº de moles de fórmico inicialmente presentes}}{V \cdot K(T)}$$

$$= \frac{\text{nº de moles de fórmico presentes} \cdot 22400000}{K}$$

obviamente, a , depende de T .

Los valores de $a(T)$ y $K(T)$ son los que se indican a continuación:

<u>$a(T)$</u>		<u>$K(T)$</u>	
25°C	179,0	25°C	$365 \cdot 10^{-6}$
30°C	184,3	30°C	$355 \cdot 10^{-6}$
35°C	188,4	35°C	$347 \cdot 10^{-6}$
40°C	193,4	40°C	$338 \cdot 10^{-6}$
45°C	197,6	45°C	$331 \cdot 10^{-6}$

Así pues, la representación de $\frac{1}{a-x}$ frente a t ha de ser

una línea recta, cuya pendiente dividida por $K(T)$ nos dé la constante de velocidad. Hemos calculado los valores de $\frac{1}{a-x}$ y sus representaciones frente a t son efectivamente líneas rectas como puede verse en las gráficas de las páginas 111, 112, 113.

Las pendientes de las rectas anteriores han sido calculadas por el método de los mínimos cuadrados. Dichas pendientes se han dividido por $K(T)$ obteniéndose las constantes de velocidad que aparecen en las tablas de la página 114.

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de disolución de perclórico

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
5	10,8	5	18,0	5	28,1
10	39,7	10	46,1	10	52,6
15	54,7	15	57,1	15	64,1
20	61,7	20	64,8	20	74,1
25	66,2	25	71,8	25	82,1
30	70,5	30	77,5	30	89,9
35	74,8	35	83,1	35	97,1
40	79,1	40	87,7	40	102,4
45	82,6	45	92,5	45	107,5
50	85,6	50	96,5	50	112,6

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
5	34,3	10	67,6
10	57,8	20	98,9
15	72,5	30	119,3
20	84,0	40	133,2
25	93,7	50	140,0
30	102,5	60	150,9
35	109,5	70	157,3
40	116,4	80	162,2
45	122,1	90	165,9
50	126,6		

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato sódico 1M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	5,9	3	9,0	3	14,9
6	16,9	6	26,0	6	35,3
9	34,6	9	42,9	9	49,5
12	48,3	12	52,3	12	58,3
15	54,9	15	58,4	15	65,0
18	59,3	18	63,1	18	70,9
21	62,5	21	67,4	21	77,1
24	65,4	24	72,2	24	81,9
27	68,5	27	75,7	27	86,7
30	70,8	30	79,7	30	91,0

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	19,5	3	24,0
6	40,9	6	47,1
9	54,5	9	62,8
12	64,7	12	75,4
15	73,3	15	86,8
18	81,1	18	94,5
21	87,5	21	102,2
24	93,6	24	108,9
27	99,5	27	115,3
30	104,3	30	121,2

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato sódico 2M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	4,5	3	8,2	3	13,0
6	15,7	6	27,1	6	36,3
9	34,3	9	44,6	9	49,9
12	48,6	12	53,1	12	57,8
15	55,3	15	59,0	15	64,6
18	60,1	18	64,0	18	70,8
21	63,3	21	68,3	21	76,2
24	66,8	24	72,6	24	81,2
27	69,5	27	76,6	27	85,7
30	72,7	30	80,0	30	89,7

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	21,5	3	30,0
6	44,1	6	52,6
9	56,6	9	67,0
12	66,4	12	79,2
15	75,2	15	89,3
18	82,4	18	98,3
21	89,6	21	106,3
24	95,7	24	112,9
27	101,3	27	118,8
30	105,8	30	125,1

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato sódico 3M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	4,5	3	8,2	3	13,8
6	15,7	6	27,9	6	38,4
9	36,2	9	46,5	9	50,9
12	50,8	12	54,2	12	58,6
15	56,9	15	60,0	15	65,7
18	61,4	18	65,1	18	71,0
21	64,9	21	69,1	21	77,1
24	68,1	24	72,5	24	81,9
27	71,0	27	77,1	27	87,0
30	73,9	30	80,5	30	92,0

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	22,2	3	28,9
6	46,0	6	51,3
9	58,5	9	66,7
12	67,8	12	78,7
15	77,0	15	89,0
18	84,9	18	97,8
21	92,0	21	106,3
24	98,4	24	113,0
27	103,8	27	119,1
30	109,2	30	124,9

Condiciones

0,5 cc. de disolución de fórmico

0,5 cc. de disolución de permanganato

1 cc. de nitrato sódico 4M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	4,7	3	7,8	3	12,8
6	19,4	6	25,6	6	38,1
9	40,1	9	45,2	9	50,8
12	52,1	12	53,7	12	59,0
15	58,2	15	59,1	15	64,7
18	63,7	18	63,0	18	70,4
21	67,2	21	67,7	21	76,5
24	70,4	24	71,6	24	81,5
27	73,3	27	75,5	27	85,7
30	75,5	30	78,7	30	90,7

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	21,8	3	30,0
6	44,6	6	52,3
9	57,4	9	67,2
12	67,2	12	79,7
15	76,2	15	90,6
18	84,2	18	99,6
21	91,9	21	108,1
24	98,5	24	115,0
27	104,1	27	121,4
30	110,0	30	127,5

Condiciones

0,5 cc. de disolución de fórmico.

0,5 cc. de disolución de permanganato

1 cc. de nitrato sódico 5M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	5,3	3	10,1	3	17,9
6	17,0	6	35,3	6	46,7
9	33,6	9	50,4	9	55,5
12	43,0	12	57,9	12	64,0
15	48,7	15	63,7	15	70,9
18	52,3	18	68,8	18	78,1
21	56,9	21	73,6	21	84,8
24	59,7	24	77,8	24	89,8
27	62,6	27	81,8	27	94,9
30	66,1	30	86,3	30	100,1

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	25,5	3	30,3
6	47,8	6	53,1
9	59,3	9	68,1
12	70,0	12	80,6
15	79,5	15	92,7
18	87,3	18	101,6
21	93,9	21	109,5
24	101,3	24	116,6
27	106,2	27	123,4
30	111,5	30	129,4

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato sódico 6M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	6,1	3	10,6	3	19,1
6	24,1	6	35,9	6	46,1
9	48,1	9	50,8	9	58,1
12	56,3	12	58,7	12	66,6
15	61,7	15	64,6	15	74,0
18	65,8	18	69,6	18	80,9
21	69,1	21	74,7	21	87,8
24	72,9	24	79,7	24	93,6
27	76,3	27	84,0	27	98,7
30	79,5	30	87,7	30	103,4

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	27,9	3	34,5
6	51,2	6	58,3
9	64,5	9	75,2
12	75,4	12	89,3
15	85,0	15	101,2
18	93,8	18	111,9
21	102,0	21	120,6
24	108,7	24	128,9
27	114,2	27	136,1
30	119,3	30	142,7

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 1M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	5,3	3	7,8	3	14,6
6	15,6	6	27,4	6	38,2
9	36,1	9	44,8	9	51,2
12	49,9	12	52,3	12	59,4
15	56,3	15	57,7	15	65,8
18	60,3	18	62,7	18	71,9
21	64,1	21	67,0	21	77,5
24	67,5	24	70,9	24	82,5
27	70,5	27	74,8	27	87,5
30	72,6	30	78,1	30	91,8

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	21,4	3	30,3
6	44,1	6	53,1
9	55,6	9	67,2
12	64,5	12	78,9
15	72,7	15	89,3
18	80,2	17	95,7
21	87,3	19	101,0
24	93,9	21	105,8
27	99,5	23	110,0
30	104,5	25	114,8
		27	119,1
		29	123,0
		31	126,5

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 2M

25°C		30°C		35°C	
<u>t en mins.</u>	<u>x</u>	<u>t en mins.</u>	<u>x</u>	<u>t en mins.</u>	<u>x</u>
3	5,3	3	8,5	3	14,6
6	16,0	6	28,9	6	38,5
9	36,7	9	46,2	10	54,1
12	49,1	12	53,4	12	59,2
15	55,9	15	59,0	14	64,0
18	60,2	18	64,3	16	68,0
21	63,7	21	68,6	18	72,2
24	66,6	24	72,5	20	75,9
27	69,1	27	76,8	22	79,3
30	72,3	30	80,3	24	82,8
				26	86,5
				28	89,7
				30	92,6

40°C		45°C	
<u>t en mins.</u>	<u>x</u>	<u>t en mins.</u>	<u>x</u>
2	13,3	2	19,4
4	33,5	4	38,9
6	46,8	6	52,9
8	55,0	8	65,3
10	61,9	10	71,5
12	68,0	12	79,2
14	73,9	14	85,8
16	78,9	16	92,2
18	83,7	18	98,3
20	89,6	20	103,1
22	93,0	22	107,4
24	97,0	24	111,9
26	101,0	26	116,1
28	104,4	28	120,4
30	107,9	30	124,9

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 3M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	5,0	2	4,7	2	7,4
6	17,5	4	14,0	4	23,6
9	38,8	6	31,3	6	39,7
12	51,3	8	43,8	8	48,2
15	56,6	10	50,2	10	54,1
18	60,2	12	54,7	12	59,1
21	63,4	14	58,2	14	64,2
25	66,6	16	61,9	16	68,4
27	69,1	18	65,1	18	72,1
30	72,3	20	68,0	20	75,8
		22	70,4	22	79,6
		24	73,3	24	82,8
		26	76,0	26	86,5
		28	78,7	28	89,9
		30	80,5	30	92,8

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 3M

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
2	12,8	2	20,7
4	33,8	4	43,0
6	46,8	6	54,7
8	55,8	8	64,8
10	62,2	10	73,6
12	68,3	12	81,0
14	74,1	14	88,2
16	80,0	16	94,3
18	84,5	18	100,2
20	89,3	20	105,5
22	93,8	22	110,0
24	98,3	24	114,8
26	102,3	26	119,3
28	105,5	28	123,3
30	108,7	30	127,0

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 4M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	5,0	2	5,3	2	8,2
6	20,0	4	16,4	4	26,8
9	42,4	6	34,2	6	41,9
12	52,7	8	45,6	8	48,8
15	58,0	11,5	53,3	10	55,9
18	61,6	14	59,4	12	61,0
21	64,9	16	62,7	14	65,8
24	67,7	18	65,9	16	69,7
27	70,9	20	68,2	18	74,0
30	73,4	22	71,2	20	78,0
		24	74,1	22	80,9
		26	76,5	24	84,9
		28	78,6	26	87,8
		30	81,0	28	91,5
				30	94,7

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 4M

40°C	
t en mins.	x
2	14,3
4	37,2
6	49,4
8	56,8
10	63,7
12	69,9
14	76,3
16	80,8
18	85,8
20	91,2
22	95,4
24	99,7
26	103,7
28	107,1
30	111,1

45°C	
t en mins.	x
2	22,6
4	44,1
6	57,1
8	67,0
10	75,2
12	83,2
14	90,6
16	96,7
18	103,1
20	108,4
22	113,2
24	117,7
26	122,0
28	126,7
30	129,9

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 5M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	6,1	2	5,8	2	10,4
6	23,6	4	17,8	4	31,3
9	46,0	6	38,0	6	46,9
12	54,7	8	48,9	8	53,8
15	60,1	10	54,5	10	59,7
18	64,1	12	59,3	12	65,3
21	67,3	14	63,3	14	70,1
24	70,5	16	66,7	16	74,3
27	73,9	18	69,7	18	78,6
30	76,6	20	72,6	20	82,0
		22	75,7	22	85,5
		24	78,7	24	89,1
		26	81,1	26	92,6
		28	83,2	28	96,1
		30	85,0	30	99,0

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 5M

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
2	16,5	2	23,4
4	40,7	4	44,1
6	52,6	6	57,9
8	60,6	8	68,8
10	67,5	10	78,1
12	74,4	12	85,8
14	80,0	14	94,3
16	85,6	16	100,2
18	90,9	18	106,6
20	95,7	20	111,9
22	99,6	22	116,7
24	103,6	24	121,4
26	107,3	26	126,2
28	111,3	28	130,8
30	115,0	30	134,7

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 6M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	6,3	2	5,2	2	13,2
6	32,6	4	23,9	4	37,7
9	51,5	6	44,6	6	50,9
12	57,9	8	52,9	8	58,1
15	62,7	10	58,2	10	64,2
18	67,0	12	62,4	12	69,0
21	70,7	14	66,7	14	74,3
24	74,2	16,5	70,4	16	78,6
27	77,4	18,5	73,9	18	82,5
30	80,3	20	76,6	20	86,8
		22	79,5	22	90,4
		24	82,4	24	94,5
		26	85,6	26	97,6
		28	88,5	28	100,8
		30	91,4	30	104,6

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de perclorato sódico 6M

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
2	18,3	2	26,3
4	39,8	4	48,1
6	52,6	6	62,5
8	61,8	8	73,3
10	69,3	10	83,2
12	76,2	12	92,0
14	82,9	14	100,2
16	89,0	16	107,6
18	94,2	18	114,0
20	99,3	20	119,3
22	103,5	22	125,4
24	107,5	24	129,7
26	111,5	26	135,2
28	115,4	28	139,2
30	118,3	30	143,5

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 1M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	5,0	3	8,2	3	14,3
6	15,1	6	27,6	6	39,5
9	34,8	9	45,4	9	50,4
12	48,8	12	53,6	12	59,1
15	56,0	15	59,5	15	66,0
18	60,5	18	64,3	18	71,6
21	64,6	22	69,3	21	77,2
24	67,8	24	73,1	24	82,0
27	69,9	27	76,3	27	87,0
30	72,8	30	79,7	30	91,3

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
3	21,5	3	29,2
6	45,2	6	52,3
9	57,6	9	66,7
12	67,5	12	78,4
15	76,3	15	88,5
18	83,7	17	94,9
21	90,7	19	100,7
24	96,5	21	105,8
27	101,8	23	110,0
30	106,8	25	114,5
		27	118,8
		29	122,8

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 2M

25°C

30°C

35°C

<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>x</u>
3	5,0
6	16,7
9	38,8
12	51,3
15	57,4
18	61,1
21	64,6
24	67,2
27	69,9
30	72,8

<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>x</u>
3	8,5
6	28,7
9	46,2
12	54,2
15	60,0
18	64,8
21	68,9
24	72,6
27	77,1
30	80,6

<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>x</u>
3	14,3
6	39,0
8	50,1
10	56,6
12	59,9
14	64,7
16	68,4
18	72,4
20	76,7
22	80,1
24	83,6
26	87,0
28	90,0
30	93,1

40°C

45°C

<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>x</u>
2	12,5
4	32,7
6	46,2
8	55,0
10	62,1
12	68,0
14	73,8
16	79,7
18	84,3
20	89,0
22	93,8
24	97,8
26	101,3
28	107,7
30	108,2

<u>t en</u> <u>mins.</u>	<u>x</u>
2	19,1
4	39,8
6	53,1
8	63,2
10	72,0
12	79,7
14	87,1
16	93,5
18	99,1
20	104,4
22	109,2
24	114,3
26	118,2
28	121,9
30	126,5

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 3M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	6,3	2	5,4	2	8,5
6	21,0	4	16,4	4	28,4
9	45,9	6	34,6	6	44,1
12	55,1	8	47,4	8	52,6
15	59,7	10	53,8	10	58,3
18	63,7	12	58,5	12	63,6
21	66,9	14	61,3	14	67,9
24	70,1	16	65,2	16	72,5
27	72,9	18	68,1	18	76,8
30	76,2	20	70,9	20	80,7
		22	73,8	22	85,0
		24	76,3	24	88,5
		26	79,5	26	91,8
		28	82,3	28	95,0
		30	85,2	30	97,8

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 3M

40°C	
t en mins.	x
2	13,8
4	35,6
6	48,9
8	57,1
10	64,0
12	70,4
14	76,5
16	81,6
18	86,6
20	92,2
22	96,5
24	100,5
28	107,6
30	110,8

45°C	
t en mins.	x
2	22,6
4	44,6
6	56,0
8	67,2
10	74,6
12	82,9
14	90,6
16	97,0
18	103,1
20	108,2
22	112,7
24	117,7
26	122,3
28	126,2
30	130,0

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 4M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	5,2	2	5,3	2	10,9
6	23,9	4	18,0	4	26,5
9	48,9	6	38,3	6	41,4
12	57,6	8	49,7	8	50,4
15	62,2	10	55,2	10	57,3
18	65,1	12	59,2	12	63,1
21	68,3	14	62,4	14	67,1
24	71,5	16	65,6	16	71,9
27	74,7	18	68,8	18	76,9
30	77,9	20	71,5	20	81,2
		22	74,1	22	84,6
		24	76,8	24	88,6
		26	79,2	26	92,6
		28	82,4	28	95,8
		30	84,8	30	98,9

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 4M

40°C		45°C	
t en mins.	x	t en mins.	x
2	16,0	2	20,2
4	34,3	4	40,4
6	47,8	6	54,7
8	57,6	8	66,2
10	64,5	10	76,2
12	71,5	12	85,3
14	77,9	14	93,0
16	84,0	16	100,2
18	90,1	18	106,6
20,5	96,3	20	111,9
22	99,5	22	116,9
24	104,0	24	121,5
26	108,0	26	126,8
28	111,4	28	131,3
30	114,6	30	135,0

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 5M

25°C		30°C		35°C	
t en mins.	x	t en mins.	x	t en mins.	x
3	8,2	2	6,3	2	10,9
6	33,8	4	22,1	4	35,0
9	55,1	6	43,8	6	49,3
12	61,2	8	53,6	8	56,2
15	64,7	10	59,0	10	62,3
18	67,6	12	62,2	12	67,7
21	70,8	14	66,1	14	72,7
24	74,4	16	69,1	16	77,0
26	76,2	18	72,3	18	81,0
28	78,0	20	75,7	20	85,7
30	80,1	22	78,9	22	89,9
		24	81,3	24	93,2
		26	84,2	26	97,1
		29	88,0	28	100,8
		30	91,1	30	104,0

Condiciones

0,5 cc de disolución de fórmico

0,5 cc de disolución de permanganato

1 cc de nitrato de litio 5M

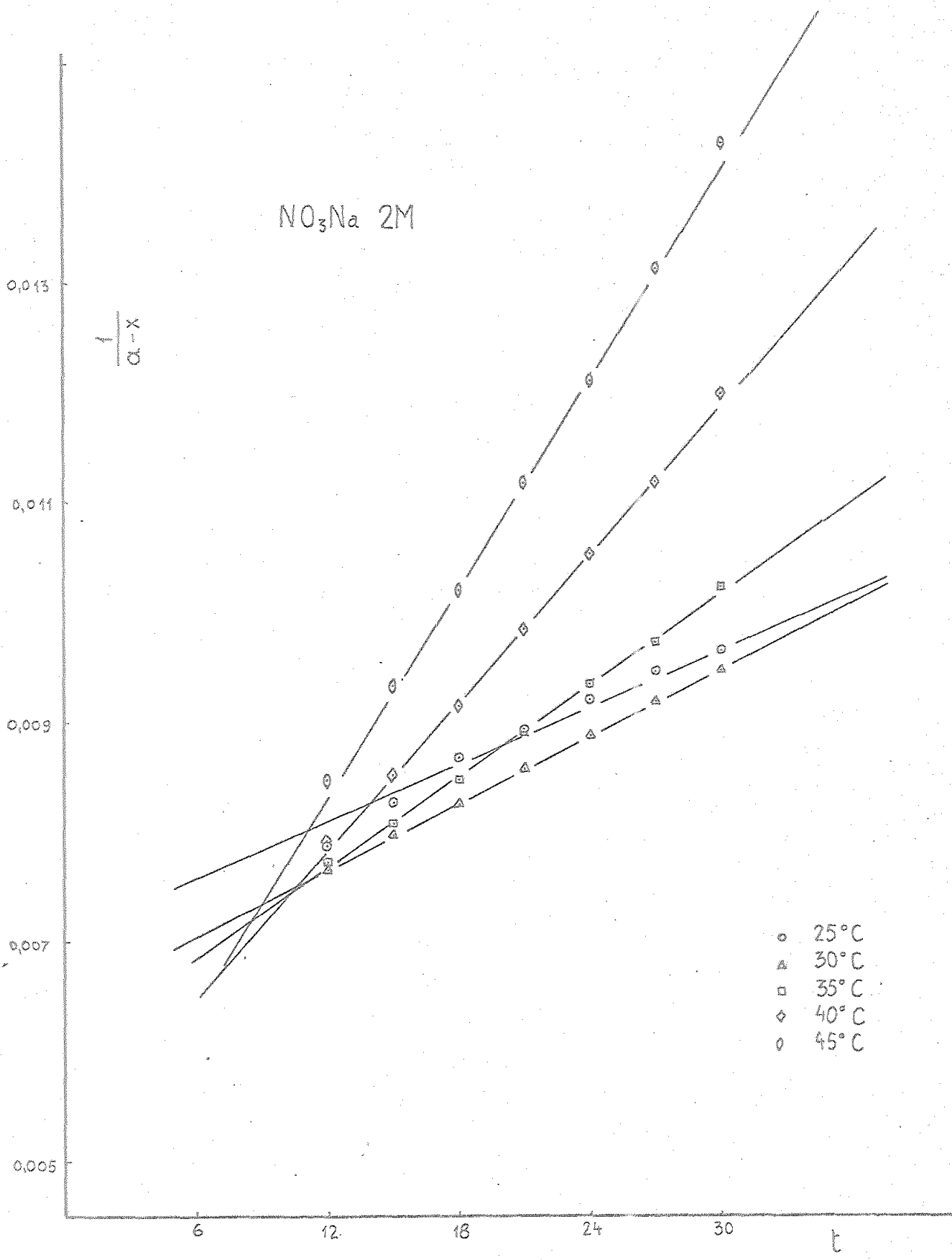
40°C

t en mins.	x
2	19,7
4	43,1
6	55,2
8	63,1
10	70,6
12	78,1
14	83,8
16	90,2
18	95,2
20	100,2
22	105,2
24	108,8
26	112,7
28	116,3
30	119,8

45°C

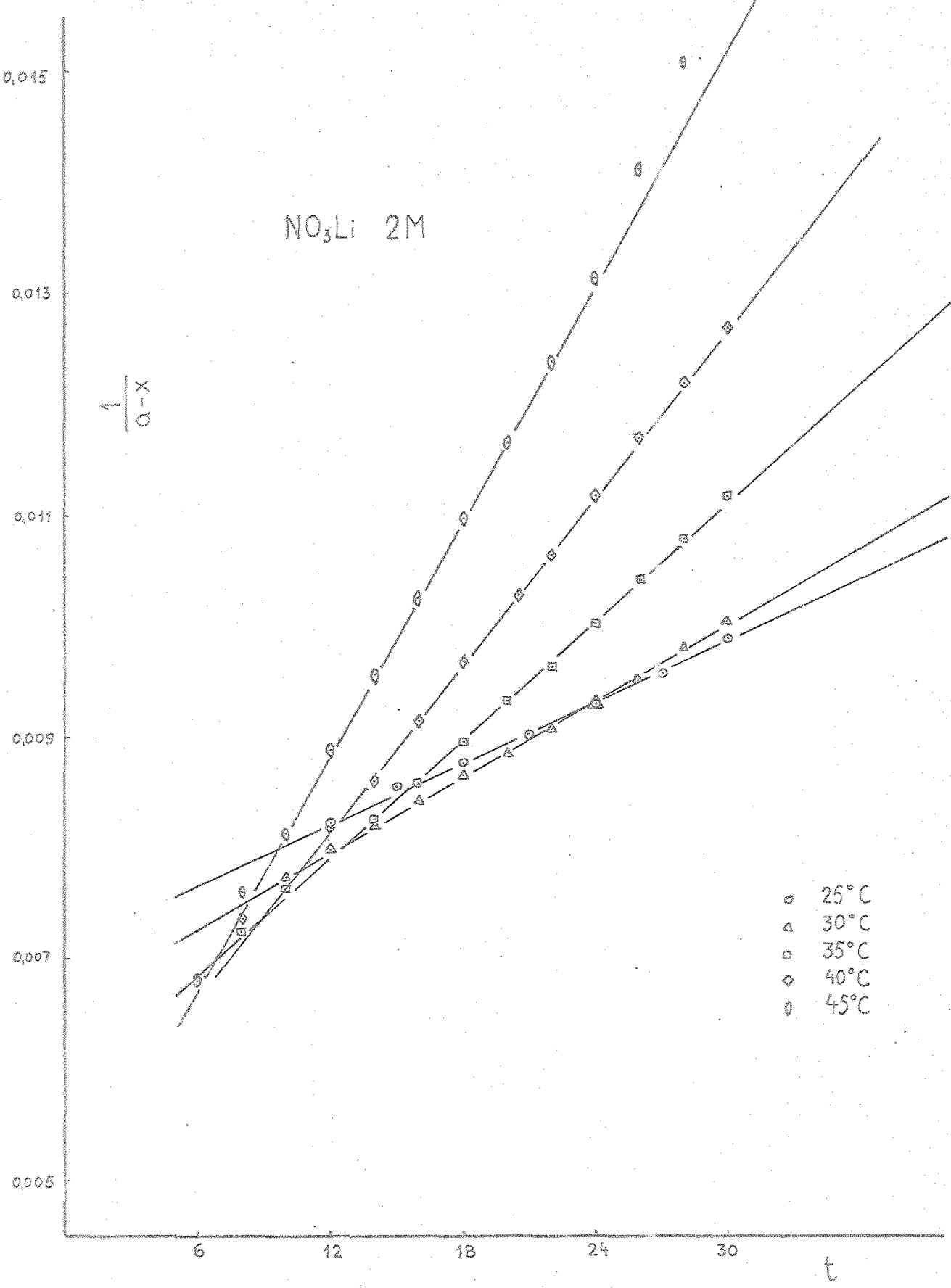
t en mins.	x
2	25,6
4	45,6
6	60,2
8	71,2
10	81,2
12	89,8
14	98,0
16	105,1
18	111,2
20	116,9
22	122,3
24	126,9
26	131,2
28	135,8
30	139,4

NO3Na 2M



- 25°C
- △ 30°C
- 35°C
- ◇ 40°C
- 45°C

NO3Li 2M



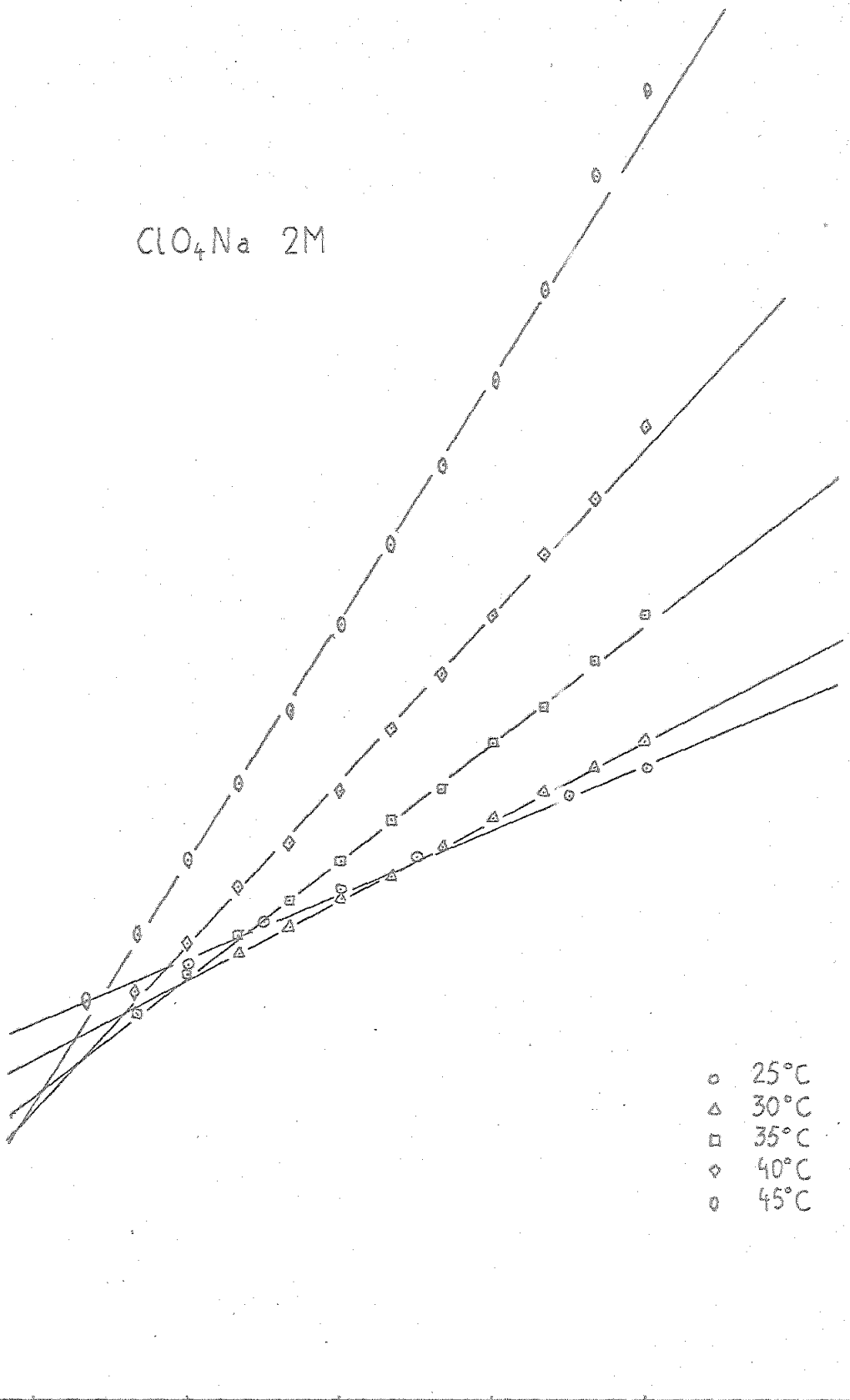
ClO4Na 2M

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

0,015
0,013
0,011
0,009
0,007
0,005

6 12 18 24 30 t

- 25°C
- △ 30°C
- 35°C
- ◇ 40°C
- ⊙ 45°C



Valores de $k \cdot 10^2$ (en $\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$) obtenidos en medio moderadamente ácido

TEMPERATURA	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
Muestra en blanco	20	28	41	54	78
Nitrato sódico 0,5M	21	30	41	56	77
Nitrato sódico 1M	22	30	39	58	81
Nitrato sódico 1,5M	22	30	42	59	82
Nitrato sódico 2M	22	28	40	59	84
Nitrato sódico 2,5M	22	35	48	65	89
Nitrato sódico 3M	28	38	54	73	106
Perclorato sódico 0,5M	23	30	41	55	80
Perclorato sódico 1M	22	30	41	57	80
Perclorato sódico 1,5M	21	31	43	58	82
Perclorato sódico 2M	22	31	43	60	84
Perclorato sódico 2,5M	24	34	48	66	96
Perclorato sódico 3M	28	37	52	74	108
Nitrato de litio 0,5M	23	29	40	58	81
Nitrato de litio 1M	23	30	43	60	82
Nitrato de litio 1,5M	24	31	49	63	88
Nitrato de litio 2M	24	31	50	70	103
Nitrato de litio 2,5M	24	36	51	76	107

VALORES DE $\log k \cdot 10^2$

TEMPERATURA	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
Muestra en blanco	1,3010	1,4471	1,6127	1,7323	1,8920
Nitrato sódico 0,5M	1,3222	1,4771	1,6127	1,7481	1,8864
Nitrato sódico 1M	1,3424	1,4771	1,5910	1,7634	1,9084
Nitrato sódico 1,5M	1,3424	1,4771	1,6232	1,7708	1,9138
Nitrato sódico 2M	1,3424	1,4472	1,6021	1,7708	1,9242
Nitrato sódico 2,5M	1,3424	1,5440	1,6813	1,8129	1,9493
Nitrato sódico 3M	1,4471	1,5797	1,7323	1,8633	2,0253
Perclorato sódico 0,5M	1,3617	1,4771	1,6127	1,7403	1,9030
Perclorato sódico 1M	1,3424	1,4771	1,6127	1,7558	1,9030
Perclorato sódico 1,5M	1,3222	1,4913	1,6334	1,7634	1,9138
Perclorato sódico 2M	1,3424	1,4913	1,6334	1,7781	1,9242
Perclorato sódico 2,5M	1,3802	1,5314	1,6627	1,8195	1,9822
Perclorato sódico 3M	1,4471	1,5682	1,7160	1,8692	2,0334
Nitrato de litio 0,5M	1,3617	1,4623	1,6020	1,7634	1,9084
Nitrato de litio 1M	1,3617	1,4771	1,6334	1,7781	1,9138
Nitrato de litio 1,5M	1,3802	1,4913	1,6901	1,7993	1,9444
Nitrato de litio 2M	1,3802	1,4913	1,6989	1,8450	2,0128
Nitrato de litio 2,5M	1,3802	1,5563	1,7075	1,8808	2,0293

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN MEDIO ALTAMENTE ACIDO

Por último hemos tratado de seguir el transcurso de la reacción en un medio que contenía un 40% en volumen de ácido sulfúrico. Dado el aumento de la velocidad en este medio, no ha sido posible utilizar ninguno de los métodos anteriores. Nos hemos limitado por tanto, a medir el tiempo de semirreacción por un procedimiento espectrofotométrico, empleando para ello un espectrofotómetro tipo Beckman-DU. Dicho tiempo corresponde al momento en que la absorbancia de la mezcla de reacción, se hace la mitad de la de una disolución que contuviese igual concentración de permanganato, en el mismo medio, pero con ausencia de fórmico.

Las medidas se han hecho a 526 nm, longitud de onda a la cual presenta un máximo de absorción el permanganato.

Hemos limitado las medidas a una sola temperatura, la más baja, 25°C, ya que temperaturas superiores supondrían un aumento de la velocidad y por tanto una disminución del tiempo que ya, incluso a esta temperatura, en algunos casos resulta difícil de determinar.

Por último hay que añadir que el rango de concentración de las sales estudiadas ha quedado reducido a 0,5 y 2 M para todas, excepto para el nitrato potásico, que solo se pudo realizar a 0,5M, debido a la insolubilidad de esta sal a concentraciones superiores en el medio altamente concentrado en sulfúrico.

Disoluciones empleadas.-

Disolución de ácido fórmico de concentración $0,524 \cdot 10^{-2}$ M y que además contenía la sal en estudio.

Disolución de permanganato de concentración $0,7037 \cdot 10^{-3}$ M también conte-

niendo la sal en estudio.

Disolución que en cada caso contiene la sal a la misma concentración que las dos anteriores.

Las tres disoluciones contienen ácido sulfúrico en una proporción de 40 cc en un total de 100 cc de disolución.

Preparación de las muestras.-

Los reactivos se disponen como en los casos anteriores por separado, incluyendo en cada matraz volúmenes iguales de cada reactivo y de la disolución de la sal. Estos matraces se introducen en un baño que posee un sistema de termostatación.

Las concentraciones de reactivos que resultan después de la mezcla son: $(\text{MnO}_4\text{K}) = 0,1759 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $(\text{HCOOH}) = 0,131 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

El tiempo se cuenta desde el momento de la mezcla hasta que la absorción de las muestras sea la mitad de la de la disolución de idéntica composición pero que carecía de fórmico.

Tiempo de semirreacción

Muestra en blanco	11' 18''6
Nitrato sódico 0,5M	8' 35''3
Nitrato sódico 2M	6' 55''3
Nitrato potásico 0,5M	11' 29''8
Perclorato sódico 0,5M	4' 56''8
Perclorato sódico 2M	54''8
Nitrato de litio 0,5M	8' 11''7
Nitrato de litio 2M	4' 11''2

ENERGIAS DE ACTIVACION

Cálculo de las energías de activación.--

Para el cálculo de las energías de activación correspondientes a los distintos procesos, hemos utilizado la expresión de Van't Hoff y Arrhenius que liga la constante de velocidad con la temperatura:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

ecuación que estimamos lo suficientemente conocida como para entrar en detalles sobre ella.

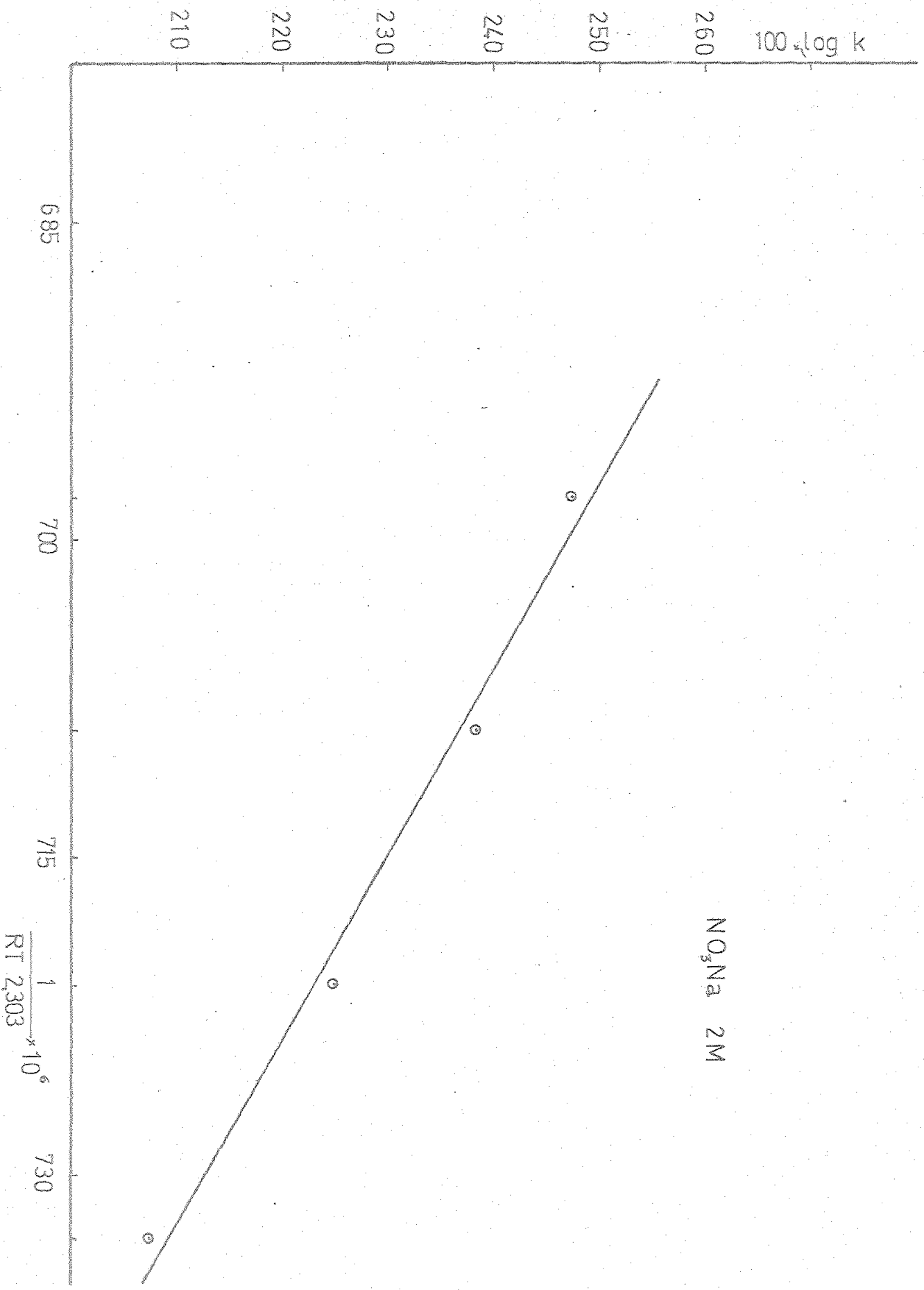
Tomando logaritmos en la expresión anterior, podemos calcular la energía de activación mediante la ecuación:

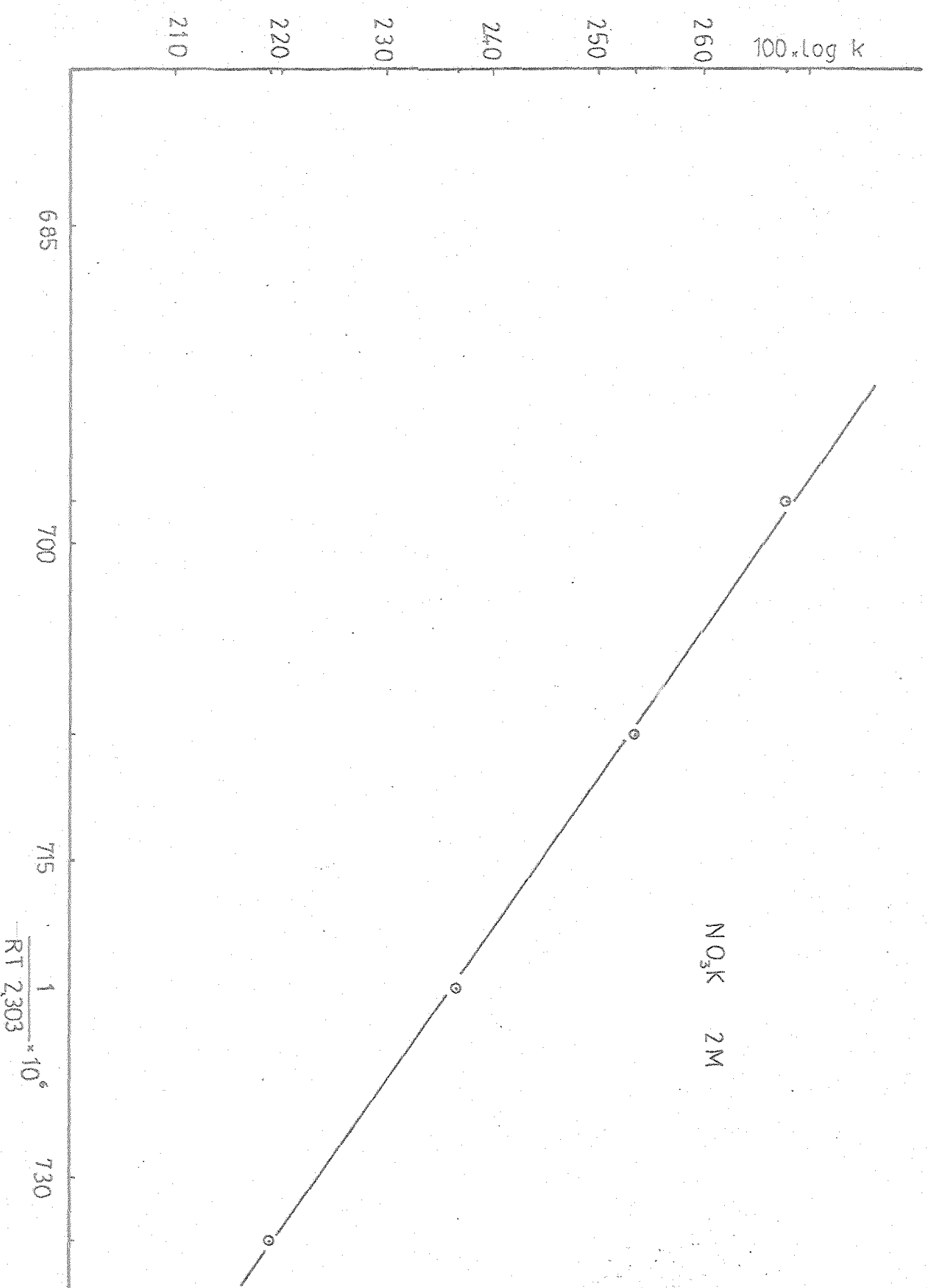
$$2,303 \log k = 2,303 \log A - \frac{E_a}{RT}$$

Según esta expresión, la representación de $(2,303 \log k) \cdot R$ frente a $1/T$ debe ser una línea recta, cuya pendiente cambiada de signo, es precisamente la energía de activación.

Las pendientes han sido calculadas por el método de los mínimos cuadrados. En las tablas que siguen se expresan dichas energías y los coeficientes de correlación de los datos empleados para obtenerlas. A manera de ejemplo se incluyen también en las páginas siguientes algunas representaciones gráficas de $\log k$ frente a $1/T$.

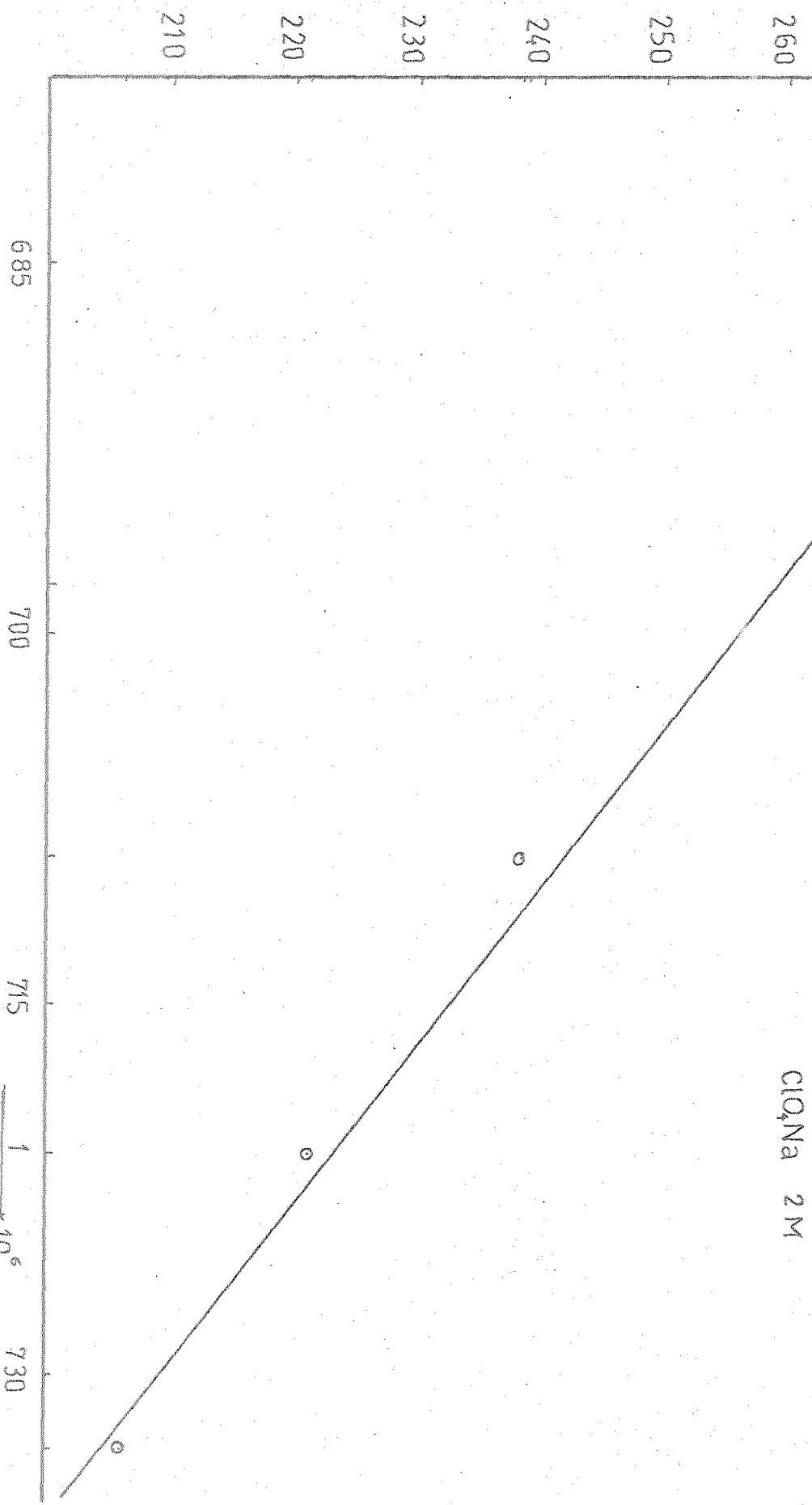
NO₂Na 2M

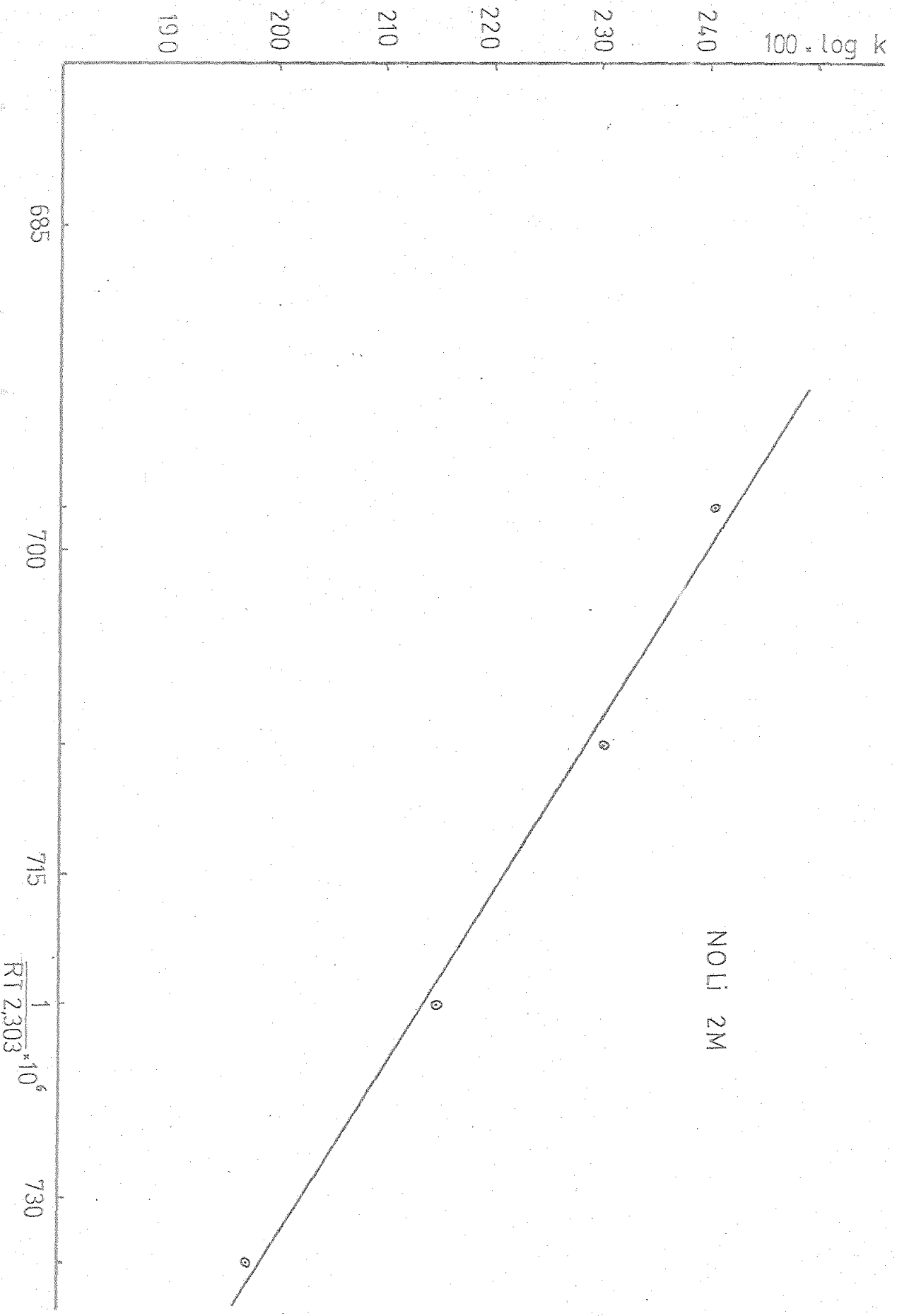




$100 \cdot \log k$

$\text{ClO}_4\text{Na } 2\text{M}$





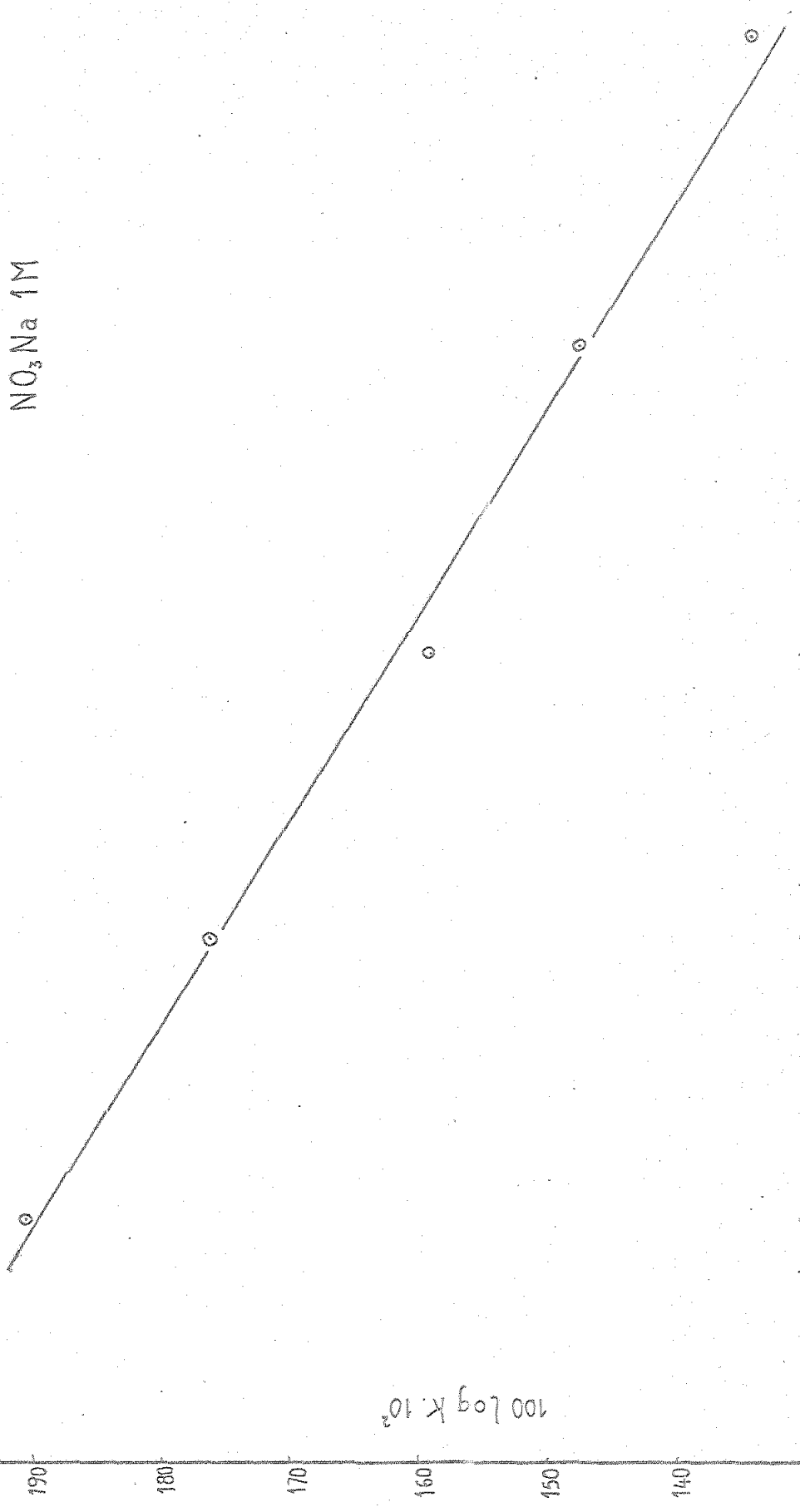
Medio básico

	<u>Energía de activación</u>	<u>Coefficiente correlación</u>
Muestra en blanco	10,0 Kcal/mol	0,985
Nitrato sódico 1M	9,9 Kcal/mol	0,986
Nitrato sódico 2M	11,4 Kcal/mol	0,991
Nitrato sódico 2,7M	16,0 Kcal/mol	0,999
Nitrato sódico 4M	17,7 Kcal/mol	0,989
Nitrato sódico 5M	15,6 Kcal/mol	0,997
Nitrato potásico 1M	9,6 Kcal/mol	0,998
Nitrato potásico 2M	13,9 Kcal/mol	0,999
Nitrato potásico 2,7M	17,8 Kcal/mol	0,996
Perclorato sódico 1M	13,8 Kcal/mol	0,999
Perclorato sódico 2M	15,9 Kcal/mol	0,992
Perclorato sódico 2,7M	15,5 Kcal/mol	0,988
Perclorato sódico 4M	13,6 Kcal/mol	0,995
Perclorato sódico 5M	13,5 Kcal/mol	0,994
Nitrato de litio 1M	13,4 Kcal/mol	0,996
Nitrato de litio 2M	12,4 Kcal/mol	0,994
Nitrato de litio 2,7M	13,9 Kcal/mol	0,997
Nitrato de litio 4M	15,3 Kcal/mol	0,996
Nitrato de litio 5M	15,5 Kcal/mol	0,991

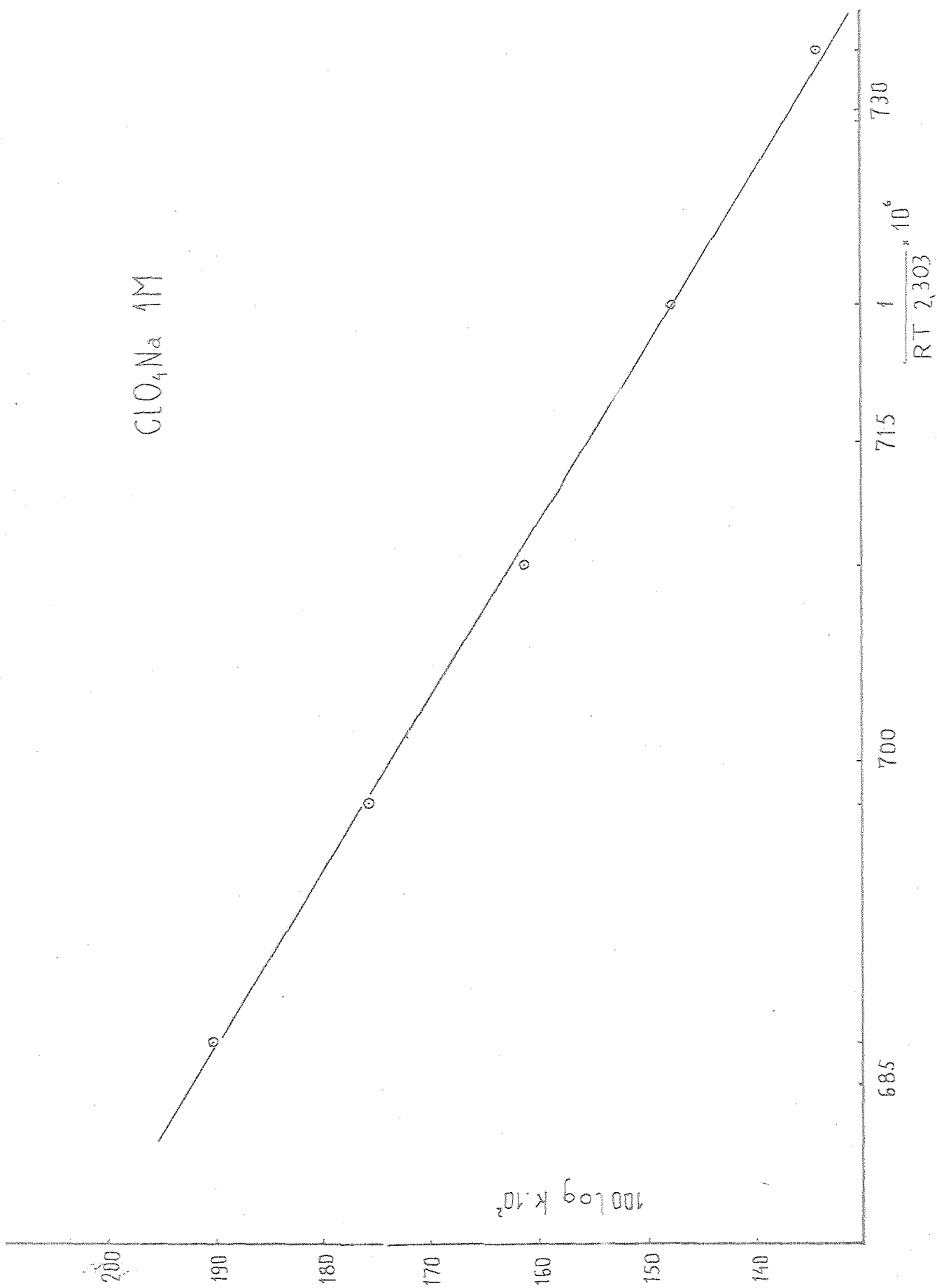
$\text{NO}_3\text{Na } 1\text{M}$

$100 \log k \cdot 10^2$

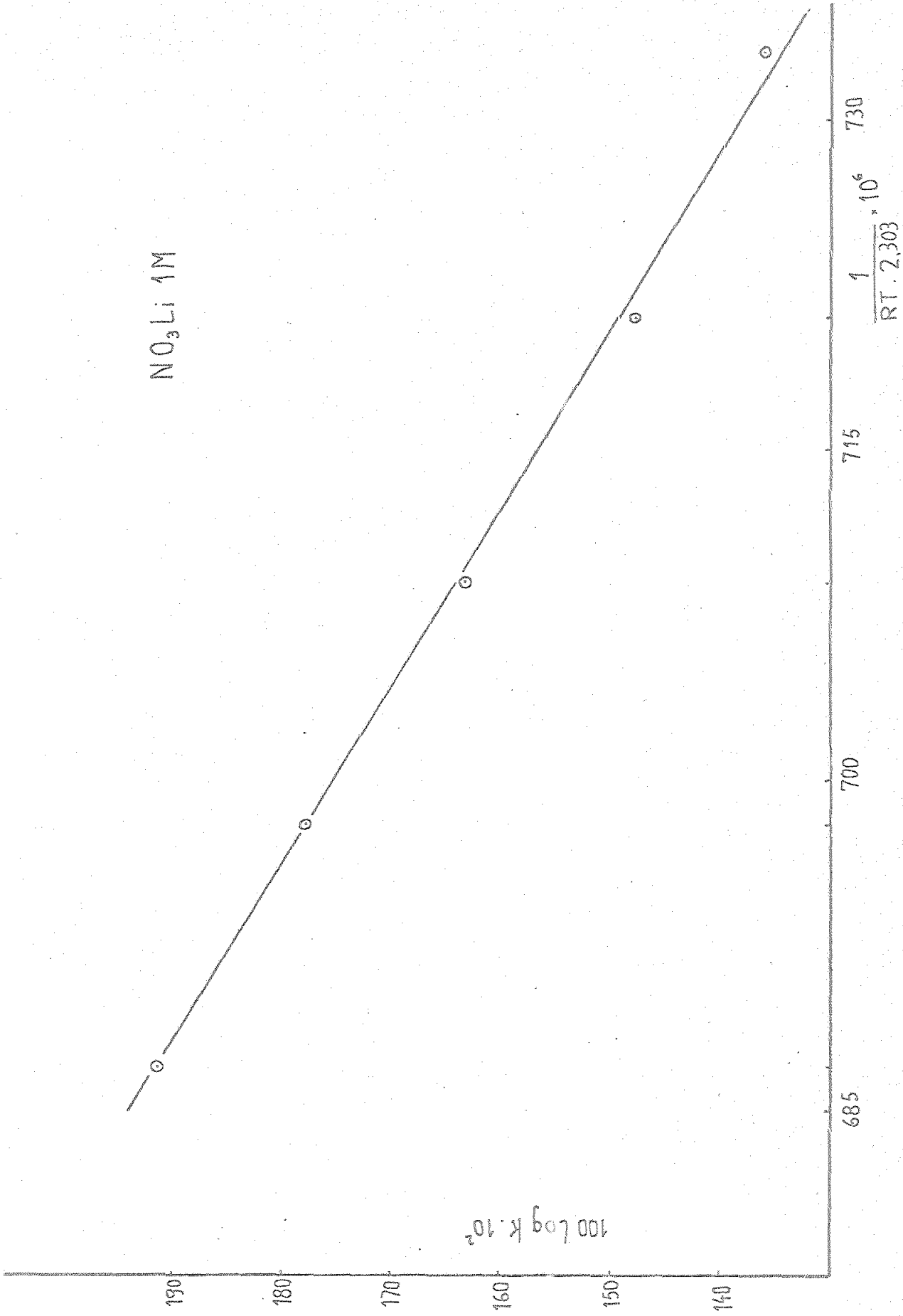
$\frac{1}{RT} \cdot 10^6$



$\text{ClO}_4\text{Na } 1\text{M}$



NO₃Li 1M



Medio moderadamente ácido

	<u>Energía de activación</u>	<u>Coefficiente correlación</u>
Muestra en blanco	12,73 Kcal/mol	0,999
Nitrato sódico 0,5M	12,14 Kcal/mol	0,999
Nitrato sódico 1M	12,29 Kcal/mol	0,996
Nitrato sódico 1,5M	12,46 Kcal/mol	0,999
Nitrato sódico 2M	12,90 Kcal/mol	0,995
Nitrato sódico 2,5M	12,90 Kcal/mol	0,997
Nitrato sódico 3M	12,49 Kcal/mol	0,998
Perclorato sódico 0,5M	11,68 Kcal/mol	0,996
Perclorato sódico 1M	12,16 Kcal/mol	0,999
Perclorato sódico 1,5M	12,65 Kcal/mol	0,999
Perclorato sódico 2M	12,61 Kcal/mol	0,999
Perclorato sódico 2,5M	12,94 Kcal/mol	0,998
Perclorato sódico 3M	12,77 Kcal/mol	0,997
Nitrato de litio 0,5M	12,08 Kcal/mol	0,995
Nitrato de litio 1M	12,18 Kcal/mol	0,998
Nitrato de litio 1,5M	12,46 Kcal/mol	0,996
Nitrato de litio 2M	14,04 Kcal/mol	0,996
Nitrato de litio 2,5M	14,08 Kcal/mol	0,999

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Se ha estudiado la influencia de una serie de sales en la cinética de la oxidación del fórmico con permanganato. En medio alcalino esas sales han sido NO_3Na , NO_3K , NO_3Li y ClO_4Na .

En todos los casos se produce un efecto salino positivo, lo que está de acuerdo con el hecho, ya señalado en el capítulo de antecedentes, de que en el paso determinante de la reacción intervienen dos iones del mismo signo. De la comparación de las constantes de velocidad que aparecen en la tabla de la página 72 se deduce la existencia de efectos específicos, esto es, la reacción se produce a velocidades distintas en presencia de cantidades equivalentes de las distintas sales ensayadas. Estos efectos específicos son más marcados al cambiar el catión de la sal que al cambiar el anión de la misma, lo que está de acuerdo con la circunstancia de que los participantes en la reacción son aniones.

En el caso de los cationes el orden de los efectos salinos es el siguiente:



y en el caso de los aniones:



La secuencia de cationes observada es clásica, en el sentido de que aparece siempre que se estudia la influencia de estos sobre la cinética de procesos en cuyo paso determinante intervienen dos aniones, tales como la oxidación de ioduro con persulfato, (16), y la de ferrocianuro con este mismo oxidante, (17). En cuanto a la secuencia de aniones observada resulta más difícil de relacionar con datos existentes en la bibliografía. La causa de ello es que la mayor parte de los estudios realizados sobre efectos cinéticos salinos corresponden a disoluciones diluidas. En tales disoluciones la interacción anión-anión es muy poco probable y, en consecuencia, no existen efectos específicos entre aniones o estos son muy débiles, de acuerdo con el principio de Brönsted, (18). En cualquier caso la secuencia observada corresponde a la encontrada en trabajos anteriores llevados a cabo en el Departamento que, como este, estudiaban los efectos salinos a concentraciones elevadas sobre reacciones entre aniones. Así mismo este orden se corresponde con el que se encuentra para reacciones entre cationes, (11), y entre cationes y aniones, (8).

Naturalmente cualquier intento de explicación de los fenómenos encontrados requiere el conocimiento de las posibles interacciones entre iones en disolución. Estas interacciones son, (23):

- 1) Interacciones ión-ión tipo coulombianas, que no son específicas o al menos muy poco específicas

2) Interacciones ión-ión a corta distancia

a) entre iones de distinto signo

b) entre iones de igual signo

3) Efectos de solvatación.

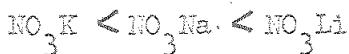
Las asociaciones entre iones de distinto signo (pares iónicos) han sido frecuentemente utilizadas en la literatura para explicar multitud de hechos experimentales concernientes a la termodinámica de los electrolitos en disolución, (19). Por contra, las asociaciones o interacciones entre iones del mismo signo han sido mucho menos utilizadas como hipótesis de trabajo en la explicación de las propiedades de las disoluciones de electrolitos. Tales asociaciones, sin embargo, han sido descritas, (20). En todo caso las asociaciones entre iones de igual signo solo se darán en aquellos casos en que las fuerzas de naturaleza no coulombianas, que operan en cualquier tipo de moléculas, sean lo bastante grandes para superar en magnitud a las fuerzas de Coulomb, repulsivas, que se originarían de la proximidad de los iones del mismo signo. Tales fuerzas no coulombianas, como es sabido, son, hablando en términos generales, proporcionales al tamaño molecular, por lo que las asociaciones entre iones del mismo signo solo se darán en aquellos casos en que estos sean de gran tamaño. Este tipo de asociaciones, por consiguiente, no parecen probables en el caso que nos ocupa.

Otra causa de la que se pueden derivar efectos específicos es de la que se relaciona con los fenómenos de solvatación. En efecto, es claro que distintos iones tendrán distintas capacidades de solvatarsé,

esto es, distinta capacidad para "eliminar" moléculas de agua del medio, incorporándolas a su esfera de solvatación. Así mismo, distintos iones ejercerán distintas influencias sobre la estructura del agua. Por una y otra causa, un ión de referencia dado, en nuestro caso los reactivos, tendrá distinta posibilidad de interaccionar con el disolvente según los otros electrolitos que le acompañen en disolución y, en consecuencia, su estado termodinámico variará al estar presente en el medio una u otra clase de iones.

Vamos a tratar de explicar, seguidamente, nuestros resultados experimentales con base en las ideas que acabamos de esbozar en los párrafos anteriores.

Para ello daremos por supuesto que los factores electrostáticos que actúan sobre un ión dado no dependen del electrolito que lo acompañe en disolución, siempre que se comparen concentraciones equivalentes de los distintos electrolitos de fondo, como en nuestro caso. Rigurosamente hablando ello no es cierto ya que para que así fuese sería preciso que los electrolitos ensayados como sales de fondo (NO_3Na , NO_3K , NO_3Li , ClO_4Na), presentasen, a concentraciones equivalentes el mismo grado de disociación. No obstante este grado de disociación no es muy desimilar de una a otra de las sales ensayadas, (1). En todo caso, además no cabe achacar en modo alguno las diferencias observadas al grado de disociación de los electrolitos de fondo. En efecto, dicho grado de disociación crece en el sentido:



En consecuencia la fuerza iónica del medio (efectiva) crecería en ese mismo orden. Ahora bien, el proceso que nos ocupa es una reacción entre iones del mismo signo, cuya velocidad, como es sabido, (21), crece con la fuerza iónica del medio. De acuerdo con ello la secuencia de velocidad, atendiendo a este efecto, debería ser:

$$v_{Li^+} > v_{Na^+} > v_{K^+}$$

en contra de lo observado. Para los aniones, por el contrario, la secuencia sería la correcta, pero no parece correcto explicar la secuencia en el caso de los aniones por un mecanismo que, claramente, debe jugar un papel menor, según se deduce de la secuencia inversa que aparece en el caso de los cationes.

En cuanto a los fenómenos de asociación la bibliografía los utiliza frecuentemente como hipótesis de trabajo para la explicación de los efectos salinos en reacciones entre aniones, (22). Los argumentos dados, en líneas generales son los siguientes: Si los reactivos, aniones, se asocian con cationes debe disminuir la parte coulombica de la energía de activación y, en consecuencia facilitarse el proceso. A este respecto creemos conveniente hacer una aclaración. En la introducción bibliográfica hemos visto como la retrogradación de la disociación del fórmi-co disminuía la velocidad de reacción. Tal retrogradación no sería una asociación iónica (par iónico) en el sentido que normalmente se le da al término y que es el que nosotros estamos empleando en el presente contexto. En un par iónico las fuerzas de interacción catión-anión son de naturaleza electrostática; en el proceso de retrogradación de diso-

ociación de un ácido debil intervienen fuerzas de naturaleza covalente. Esto es la causa, por ejemplo, de que el acético sea electrolito debil (o potencial) en tanto que el acetato sódico es un electrolito fuerte (o verdadero).

En la consideración, pues, de las asociaciones iónicas entre los reactivos y los cationes del medio, en el sentido que acabamos de explicar, veamos si los hechos experimentales se adaptan a lo que cabria esperar. De acuerdo con los datos que aparecen en la bibliografía, (1), el orden de asociación de los reactivos con los cationes del medio, caso de darse, debería ser:

$$K_A(K^+) > K_A(Na^+) > K_A(Li^+)$$

pues en este orden crecen las constantes de asociación en disolución acuosa para todos los aniones con los iones en cuestión en disolución acuosa. De acuerdo con ello el orden de las velocidades de reacción en presencia de los distintos iones seria:

$$v_{K^+} > v_{Na^+} > v_{Li^+}$$

que está de acuerdo con lo observado.

En cuanto al orden observado para el efecto de los aniones, también puede explicarse sobre la base de asociaciones iónicas. En efecto, según indicamos anteriormente, el perclorato sódico, a igualdad de concentraciones, parece estar disociado en un grado mayor que el nitrato sódico. Ello haría que en presencia de perclorato hubiese una concentración de Na^+ no asociado superior a la que habría a concentra-

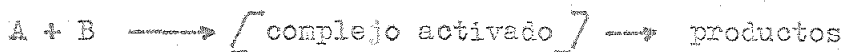
ción equivalente de nitrato. En consecuencia quedaría más Na^+ en disposición de asociarse con los reactivos, lo que supondría una mayor velocidad de reacción en presencia de perclorato, de acuerdo con lo observado.

Vemos pues que los fenómenos de asociación iónica pueden explicar, al menos cualitativamente, la actuación específica de las distintas sales, así como también la secuencia observada en las velocidades de reacción en presencia de estas.

Consideraremos seguidamente como influirían los fenómenos de solvatación en la secuencia de velocidades. Como es sabido, (21), la constante de velocidad de una reacción en las condiciones dadas depende del valor de los coeficientes de actividad que en esas condiciones presentan los reactivos y el complejo activado. Esta dependencia viene dada por:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}}$$

para una reacción



Es evidente que la presencia de electrolitos en el medio en que se desarrolla la reacción hará disminuir la concentración de agua presente en el medio lo que motivará un aumento de los factores de actividad

de las especies disueltas. Ello no significa sin embargo, necesariamente que la velocidad de reacción deba aumentar como consecuencia de este efecto. Tal cosa sucederá si el producto $\gamma_A \cdot \gamma_B$ crece más que

el factor de actividad del complejo activado, γ_{CA} . Nos proponemos analizar esta situación con referencia especial a nuestro caso particular.

El problema puede plantearse como la competencia de dos iones de diferente calor de hidratación, en nuestro caso el complejo activado y uno de los reactivos, por el agua del medio. Naturalmente los reactivos y el complejo activado pueden no competir directamente entre sí. En todo caso, sin embargo, lo harían con los electrolitos del medio y, por supuesto, los equilibrios complejo activado-electrolito y reactivo-electrolito implican el equilibrio reactivo-complejo activado. Es lícito por tanto, como indicábamos al principio, que existe una competencia reactivo-complejo activado por el agua del medio. Dicha competencia la expresaremos mediante el equilibrio:



En realidad, la situación no es tan simple como podría deducirse de la consideración de la expresión anterior. En la práctica el número de hidratación del reactivo y del complejo activado no será la unidad y la deshidratación no será total. Por el contrario, la realidad se compondría mas bien con una deshidratación parcial. Desde el punto de vista energético, que es el que nos preocupa, es lícito sin embargo formular la ecuación anterior en la forma en que se ha hecho. En efecto, supuesto que el número de hidratación de A, por ejemplo, fuese n tanto da el suponer que n moléculas hidratadas de A han perdido una molécula de agua

cada una, quedandose por tanto con $n-1$ moléculas, como suponer que una sola de las n moléculas ha perdido totalmente su agua de hidratación. En ambos casos el aumento de energía sería el mismo por mol de moléculas de A.

Así planteadas las cosas, se trata de averiguar si es el complejo activado o el reactivo A el que sube más su energía, como consecuencia del equilibrio anterior, con relación a un estado en el que ambos estuviesen completamente hidratados (dilución infinita por ejemplo).

Designemos ahora por:

C_{TA} = concentración total de A

C_A = concentración de A deshidratado

$C_{TA} - C_A$ = concentración de A hidratado

C_{TCA} = concentración total de complejo activado

C_{CA} = concentración de complejo activado deshidratado

$C_{TCA} - C_{CA}$ = concentración de complejo activado hidratado

Con esta notación la constante de equilibrio del proceso anterior se escribirá:

$$K = \frac{C_A (C_{TCA} - C_{CA})}{C_{CA} (C_{TA} - C_A)}$$

Designando por ΔG_A e ΔG_{CA} los valores de la entalpía libre de hidratación del reactivo A y del complejo activado, el aumento de los fac-

tores de actividad de uno y otro participante como consecuencia de la deshidratación será:

$$\Delta \gamma_A = \frac{C_A \cdot \Delta G_A}{C_{TA}}$$

$$\Delta \gamma_{CA} = \frac{C_{CA} \cdot \Delta G_{CA}}{C_{TCA}}$$

En nuestro caso el valor de ΔG de hidratación es mayor para el complejo activado, ya que la carga es doble que la de cualquiera de los reactivos. En consecuencia el valor de la constante del equilibrio anterior será mayor que la unidad. En concreto, teniendo en cuenta que los valores del calor de hidratación de los iones monovalentes son del orden de 100 Kcal/mol y los de los bivalentes del orden de 400 Kcal/mol, (24), $\Delta G^\circ \sim -300$ Kcal/mol con lo que $\ln K \sim 500$. Este valor de la constante de equilibrio casi nos asegura la total deshidratación de A antes de que el complejo activado empiece a deshidratarse. Puede concluirse, por tanto, que la desestabilización del reactivo será mucho mayor que la del complejo activado, de forma que se cumplirá:

$$\frac{\Delta \gamma_A}{\Delta \gamma_{CA}} > 1$$

análogamente se cumplirá:

$$\frac{\Delta \gamma_B}{\Delta \gamma_{CA}} > 1$$

y por tanto:

$$\frac{\Delta \gamma_A \Delta \gamma_B}{\Delta \gamma_{CA}} > 1$$

Por tanto, para una reacción como la que nos ocupa, los factores de hidratación juegan en el sentido de aumentar la velocidad tanto mas cuanto menor sea la cantidad de agua presente en el medio. De acuerdo con ellos los iones presentes en el medio como electrolito de fondo deberan ejercer un efecto acelerador tanto mayor cuanto mayor fuese su capacidad de eliminar moléculas de agua del medio. Según eso el orden de las velocidades de reacción observadas debería ser:

$$v_{Li^+} > v_{Na^+} > v_{K^+}$$

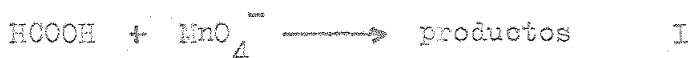
$$v_{NO_3^-} > v_{ClO_4^-}$$

pues en este orden decrecen los calores de hidratación, (24), (25). De acuerdo con ello los factores de solvatación harian esperar una secuencia justamente opuesta, tanto en el caso de los cationes como en el caso de los aniones.

Parece pues lógico achacar, a tenor de todo lo que antecede, a las asociaciones iónicas anión-cación el papel determinante de los efectos observados. No obstante ello no significa, y hay que hacer

especial hincapié en elló, que los factores distintos de los fenómenos de asociación no jueguen su papel. Más aún, es seguro que sucede lo contrario esto es, que dichos efectos juegan y de forma importante. Es decir, refiriéndonos a un catión en concreto es seguro que dicho catión actúa sobre el proceso aumentando su velocidad tanto electrostáticamente como por deshidratación (y por supuesto asociándose con los reactivos). La no concordancia entre la secuencia de velocidades observadas y la que cabría esperar para los efectos electrostáticos y de hidratación indica simplemente que en el balance de los tres efectos al comparar unos cationes con otros el que más pesa es el de asociación. Pero ello no implica que los otros no jueguen y ni siquiera que cualquiera de ellos sea más importante que el fenómeno de asociación a la hora de configurar el valor de los coeficientes de actividad. Que ello es así tendremos ocasión de comprobarlo mas adelante.

Consideremos seguidamente la situación que tiene lugar en medio moderadamente ácido. En estas condiciones, según se deduce de lo expuesto en la introducción bibliográfica, pueden tener lugar, simultáneamente, los procesos:



Ante todo, se puede observar en la tabla de la página 114 que la situación difiere notablemente de la que tiene lugar en medio alcalino. Así,

aunque también se nota la existencia de un efecto salino positivo este es mucho menos marcado que el que tiene lugar en medio básico. Además en estas circunstancias, aunque se sigue manteniendo el efecto específico de los cationes es prácticamente inexistente el de aniones sobre todo a las temperaturas mas bajas. Ello puede ser debido a dos circunstancias: Que la reacción transcurra prácticamente a través del fórmico molecular y que haya compensación de efectos.

En contra de la primera posibilidad se encuentra la afirmación que aparece en la bibliografía (ver pagina 16) de que la reacción molecular del fórmico no suele ser predominante. Además, ni siquiera cabe pensar que si tal fuese el caso, esto es, si la reacción fuese a través de la forma molecular del fórmico no habría efectos específicos. Así, es sabido que los electrolitos varían el coeficiente de actividad de los no electrolitos y lo hacen, además en forma específica, (24). Por otra parte la actuación específica del electrolito se seguiría manteniendo sobre el complejo activado y sobre el ión permanganato que, aunque de la misma carga que el complejo activado tendrá un radio menor. Esta diferencia de radio iónico alterará tanto las interacciones electrostáticas a gran distancia como las interacciones a corta distancia (capacidad de formación de pares iónicos) como la sensibilidad a los factores de hidratación. En tal caso, debemos admitir que los dos procesos anteriores se dan simultáneamente y los efectos salinos se dan sobre ambos. La pequeñez del efecto y la pequeña o nula diferencia entre los efectos salinos de nitrato y perclorato trataremos de explicar-

la posteriormente, con base en la segunda posibilidad que anteriormente hemos indicado, a saber, que exista una compensación entre los distintos efectos que podrían hacer aparecer especificidades y que ya hemos considerado en la primera parte de esta discusión.

Antes de seguir adelante interesa llevar a cabo una estimación, siquiera aproximada de la influencia relativa que los electrolitos pueden tener sobre los procesos I y II. Adelantemos que no tenemos los datos necesarios (tales como calores de hidratación del ión formiato, del ión permanganato, de los complejos activados mono y divalentes, coeficientes de salting del fórmico molecular etc.) para llevar a cabo una estimación rigurosa. Estos datos, o parte de ellos existen sin embargo para disoluciones diluidas y serán los que utilizemos. Es seguro que las conclusiones que puedan sacarse de la utilización de los datos correspondientes a medios diluidos no tienen validez cuantitativa en medios concentrados. La experiencia, sin embargo, demuestra que en muchos casos son cualitativamente correctas.

En disoluciones diluidas para una reacción en cuyo paso determinante intervienen dos iones monovalentes de igual signo, la influencia de los electrolitos "inertes" y monovalentes sobre la velocidad específica se expresa de acuerdo con la fórmula de Bronsted-Debye, (21):

$$k = k_0 \cdot 10^{K\sqrt{C}}$$

donde C es la concentración de electrolito de fondo, supuesta mucho

mayor que la de los reactivos. En estas mismas circunstancias, esto es en medios diluidos para una reacción entre un ión y una molécula neutra, el efecto de los electrolitos vendrá dado por:

$$k' = k'_0 \frac{\gamma_{\text{ión}} \gamma_{\text{molécula}}}{\gamma_{\text{CA}}}$$

En disoluciones diluidas, en que puede suponerse que el coeficiente de actividad de un ión no depende de su radio se cumple:

$$\gamma_{\text{ión}} = \gamma_{\text{CA}}$$

y por tanto

$$k' = k'_0 \gamma_{\text{molécula}}$$

El valor del coeficiente de actividad de una molécula neutra en disoluciones de electrolitos ha sido discutido entre otros por Randall y Failey, (26), Harned y Owen, (27), y Mc Devit y Long, (28). De acuerdo con estos autores

$$\log \gamma_{\text{molécula}} = B \cdot C + K' C_m$$

donde C , como antes, representa la concentración del electrolito y C_m la concentración de no electrolito. Por lo general:

$$K' \ll B$$

con lo que, en muy buena aproximación puede ponerse:

$$Y_{\text{molécula}} = 10^{BC}$$

De acuerdo con ello, para la reacción entre un ión y una molécula neutra se cumple:

$$k' = k'_0 10^{BC}$$

De acuerdo con este resultado y con el obtenido para el caso de la reacción entre iones ($k = k_0 \cdot 10^{K \sqrt{C}}$) la magnitud relativa de las influencias salinas valdrá:

$$R = \frac{10^{K \sqrt{C}}}{10^{BC}}$$

Los valores de B que aparecen en la bibliografía son del orden de $5 \cdot 10^{-2}$ en tanto que $K \sim 1$, según eso para una concentración 4M de electrolito se cumpliría

$$R \sim \frac{10^2}{10^{0,2}} \sim 60$$

es decir la influencia sobre la reacción ión-molécula neutra sería mucho menor que sobre la reacción ión-ión. Debe recordarse sin embargo que este resultado se basa en la extrapolación a disoluciones concentradas de un comportamiento que, en sentido estricto, solo es válido en disoluciones diluidas.

Consideremos ahora por que las diferencias entre los distintos iones es menor que en disoluciones alcalinas e incluso se hace nula en el caso de los aniones. A este respecto seguiremos manteniendo

la hipótesis de que los factores electrostáticos son del mismo orden de magnitud en el caso de todas las sales. Recordemos que, en el sentido de marcar diferencias específicas (aunque no en el sentido de favorecer la reacción) los factores de solvatación y los factores de interacción a corta distancia entre iones (pares iónicos) juegan papeles contrapuestos, esto es, el ión que debe acelerar más el proceso por su mayor capacidad de formación de pares iónicos debe ejercer un salting menor y, en consecuencia, acelerar menos, en este sentido, la reacción.

En medio alcalino el dilema se resolvía a favor de la influencia de los fenómenos de asociación. En medio ácido moderado el Li^+ ejerce un efecto acelerador mayor que el Na^+ , lo que parece indicar que el dilema se resuelve a favor de la dominancia de los efectos de solvatación. Naturalmente ello explicaría que las diferencias fuesen menores, ya que estas diferencias corresponderían a que el efecto menos importante en medio alcalino (el de solvatación) se igualase primero, y superase después, al decisivo en dicho medio (el de asociación). Queda por resolver naturalmente que causas harían variar el orden de importancia de efectos. A ello vamos: En primer lugar en medio ácido habrá una concentración mucho menor de fórmato (en nuestras condiciones del orden de 1000 veces menor, pero recordemos que la velocidad del formiato es 2000 veces mayor que la del fórmico molecular) por lo que dicho ión se asociará menos con los cationes inertes. Esto, naturalmente hará decrecer la importancia del factor de asociación. Aparte de ello el factor de solvatación va a ver aumentada su importancia por el hecho de

que dicho factor es relativamente mas importante cuanto menor es la concentración de agua en disposición de solvatar. Y esa concentración va a ser menor en el caso del medio ácido en el que, además de las sales deben solvatarse los iones del ácido, dándose además la circunstancia de que uno de ellos, el H^+ tiene un calor de hidratación, esto es un poder deshidratante del medio, mucho mayor que el de otros iones monovalentes, del orden de más del doble.

Más aún, por si todo lo anterior que a nuestro juicio justificaría las pequeñas diferencias observadas entre los efectos específicos de los iones (el perclorato y el nitrato presentan calores de hidratación muy próximos, ligeramente superior el de este último), existe otra circunstancia adicional que merece la pena mencionarse por el hecho de que, además de las pequeñas diferencias entre iones, podría explicar las pequeñas diferencias entre distintas concentraciones de una misma sal. Esta circunstancia no es otra que, según puede demostrarse, las sales, al eliminar moléculas de agua del medio favorecen la retrogradación de la disociación del fórmico, ejerciendo así un efecto opuesto al aumento de velocidad.

En efecto, considérese el equilibrio de protonación de una base A :



Es claro que la eliminación de agua desplaza el equilibrio a la derecha,

esto es, hacia la forma protonada de la base, como antes indicamos. En resumen, podemos concluir que, en medio moderadamente ácido el efecto salino relativamente pequeño observado resulta de la competencia entre la aceleración del proceso, consecuencia del "salting", y la retrogradación de la disociación del fórmico, que también es consecuencia de dicho "salting". Por su parte, la diferencia entre los efectos de distintos cationes y aniones a concentraciones equivalentes no es sino una consecuencia de la compensación de los efectos de asociación y de los efectos de salting en la forma a que antes nos hemos referido. Esta idea de la compensación de los efectos de hidratación y de retrogradación de disociación tiene a su favor el resultado experimental señalado por Halpern y Taylor, (5), de que en medios de acidez comparable a la nuestra cuando la concentración de electrolito de fondo varía de 0 a 2 M la velocidad del proceso global de oxidación del fórmico con permanganato, esto es la suma de las velocidades de los procesos entre iones y entre el ión permanganato y la molécula no disociada de fórmico, permanece constante practicamente. Una prueba adicional a favor de estos argumentos lo constituye el hecho de que al elevarse la temperatura y por tanto aumentar el grado de disociación de los pares iónicos, aumentan las diferencias específicas.

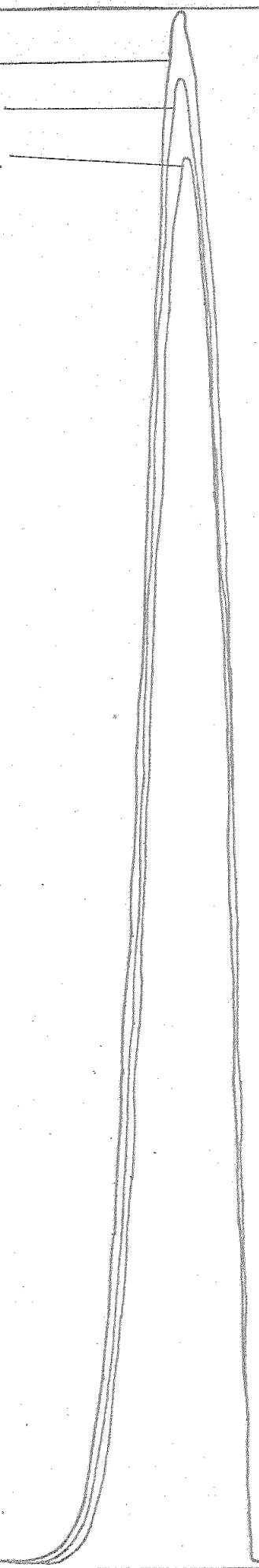
En cuanto a la situación en medios altamente ácidos poco cabe discutir porque pocos son los datos que hemos obtenido. Señalaremos simplemente que las diferencias observadas entre los efectos de los dos aniones es superior que la existente entre los cationes, lo que sin du-

da esta de acuerdo con la sugerencia de Subba-Rao de que en medios altamente ácidos probablemente participan formas cationicas de los reactivos, sugerencia de la que, en nuestro conocimiento, no existía ninguna prueba experimental salvo la prueba indirecta aportada por otros autores sobre la participación de formas protonadas del fórmico (pero no del permanganato) en las oxidaciones de este en medios altamente ácidos, (6), (12). Por nuestra parte, además, hemos pretendido aportar una prueba más concluyente aún que la anterior. Para ello hemos obtenido los espectros de absorción del fórmico y del permanganato en medios ácidos altamente concentrados. Puede verse en las graficas de las páginas siguientes que se produce una disminución de la absorción correspondiente a la forma molecular del ácido fórmico, lo que, a nuestro juicio, es una consecuencia de su desaparición para dar la forma protonada. Igualmente se aprecia una marcada modificación del espectro del permanganato. Conviene indicar en relación con lo que acabamos de mencionar que el fórmico en medios de elevada acidez sufre una lenta descomposición, (29), razón por la cual tanto las disoluciones empleadas para la realización del espectro como para el estudio de la reacción fueron utilizadas inmediatamente después de su preparación.

50% SO_4H_2

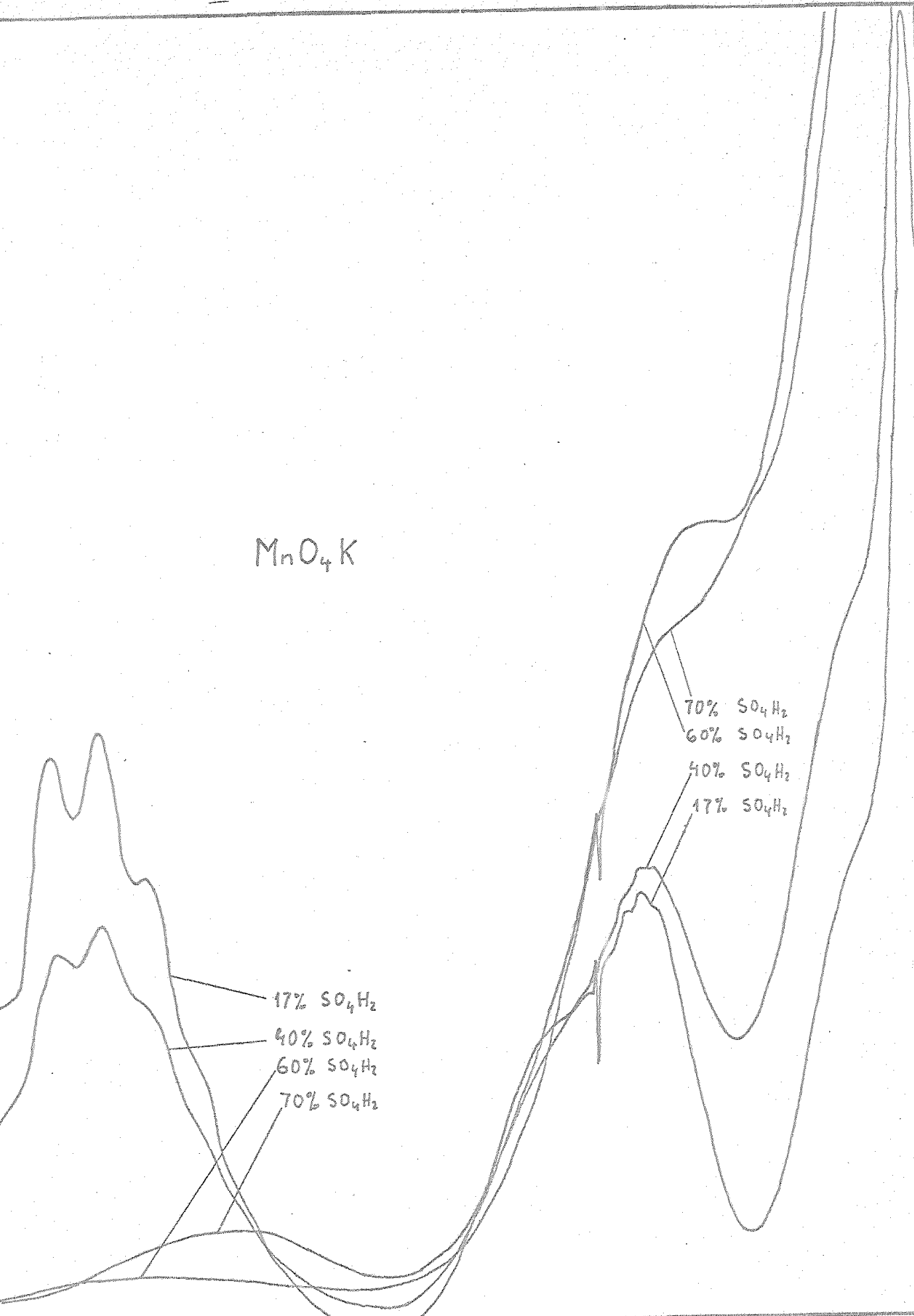
60% SO_4H_2

70% SO_4H_2



HCOOH

MnO_4K



En cuanto a los parámetros de activación, refiriendonos primero a la energía de activación en medio alcalino, puede verse que en líneas generales existe una tendencia al aumento de esta magnitud con la concentración. Esta tendencia estaría de acuerdo con la influencia de factores electrostáticos ya que, de acuerdo con Moelwyn-Hughes, (22), para un proceso entre iones de igual signo la energía de activación se modifica, como consecuencia de los factores electrostáticos de acuerdo con la expresión:

$$E_a = E_a^0 + Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

esto es, crece al aumentar la fuerza iónica del medio, de acuerdo con lo observado. Este resultado sería consistente con el hecho de que los factores electrostáticos juegan de manera importante a la hora de determinar la velocidad de reacción. En este sentido queremos resaltar que estamos comparando la energía de activación para una misma sal a diferentes concentraciones y que, por consiguiente, ello no tiene relación con la afirmación hecha anteriormente en relación sobre la influencia de los factores electrostáticos a la hora de marcar las diferencias específicas. En efecto, los factores electrostáticos no marcan diferencias específicas porque dichos factores no son muy diferentes de unas sales a otras, lo que no implica que, en términos absolutos tengan poca importancia.

Puede verse también en la tabla de la página 126 que para las concentraciones superiores tiende a producirse una disminución o una estabilización de la energía de activación lo que podría ser debido a la menor

importancia relativa de los factores electrostáticos a esas concentraciones elevadas (ya hemos indicado previamente que los efectos de solvatación aumentan su importancia al disminuir la cantidad relativa de agua del medio, esto es, al crecer la cantidad de sal presente en el medio).

Por su parte la energía de activación en medios moderadamente ácidos se mantiene prácticamente constante, lo que podría ser debido a los efectos de compensación que hemos discutido anteriormente a propósito de esta zona de reacción.

No queremos, finalmente, dejar de indicar, para terminar esta breve discusión sobre las energías de activación, que las conclusiones anteriores tienen a nuestro juicio una validez mucho menor que las obtenidas a partir de la consideración de los datos sobre las constantes de velocidad. En nuestra opinión ello es debido a que los errores en la determinación de las energías de activación son muy considerables, tal como las hemos obtenido, por lo que cualquier conclusión sobre este tipo de datos debe aceptarse con reservas.

CONCLUSIONES

Conclusiones

=====

- 1^a.-- Se han estudiado las influencias salinas en la cinética de la oxidación del fórmico con permanganato en medios de acidéz variable que suponen la modificación de las especies de uno y otro reactivo que participan fundamentalmente en el proceso.
- 2^a.-- En medio alcalino existen efectos específicos tanto por parte de los cationes como por parte de los aniones presentes en el medio
- 3^a.-- Se observa que, en dicho medio alcalino las diferencias entre los efectos específicos de cationes son superiores a las existentes entre los aniones, lo que está de acuerdo con la conclusión, extraída de la bibliografía, de que en estas circunstancias participan dos aniones en el paso determinante.
- 4^a.-- Se ha hecho un análisis cualitativo de los distintos factores que pueden influir en la velocidad de reacción al estar presente los electrolitos en el medio en que esta se desarrolla. Dichos factores son: Electrostáticos, ión-ión a corta distancia y de solvatación.
- 5^a.-- Del análisis mencionado en la conclusión anterior se deduce que todos estos factores deben jugar en forma considerable en la configuración de la velocidad de reacción.
- 6^a.-- Se ha discutido la posibilidad de que las influencias específicas fuesen debido a diferencias en los factores electrostáticos, concluyéndose que, dichas diferencias, si fuesen debidas a factores electrostático darían lugar a una secuencia de reactividad inversa a la

observada.

- 7^a.— Igualmente se produciría una secuencia inversa a la observada si fuesen los factores de hidratación los determinantes de las diferencias específicas.
- 8^a.— En cambio la secuencia observada está de acuerdo con la correspondiente a una preponderancia de los factores de interacción ión-ión a corta distancia a la hora de determinar las diferencias específicas. En consecuencia estos factores deben superar las influencias combinadas de los dos anteriores.
- 9^a.— Se ha hecho un estudio de la influencia relativa de los electrolitos sobre los dos procesos que pueden tener lugar en medio moderadamente ácido, concluyéndose que tal influencia se da más sobre el proceso entre iones que sobre el proceso molecular.
- 10^a.— Se ha procedido a un análisis paralelo del conjunto de factores que, en este medio, podrían causar las diferencias específicas entre iones.
- 11^a.— Se concluye de dicho análisis que, en este medio, debido a la menor proporción de agua causada por la presencia del ácido, los factores de solvatación juegan un papel primordial a la hora de marcar las diferencias entre unos y otros electrolitos.
- 12^a.— Se discute y demuestra que dichos factores de solvatación ejercen, parcialmente, un efecto contrario al aumento sobre la velocidad de reacción, al provocar una retrogradación en la disociación del fórmico.

13^a.-- Del breve estudio realizado sobre los efectos salinos en medio fuertemente ácido se deduce la existencia de efectos específicos, tanto por parte de los aniones como de los cationes del electrolito ensayado.

14^a.-- Estos efectos específicos presentan mayores diferencias cuando se comparan los debidos a dos aniones que cuando la comparación se establece entre cationes, lo que está de acuerdo con la participación en estos medios fuertemente ácidos de formas catiónicas de los reactivos.

15^a.-- En apoyo de la conclusión anterior se ha realizado un estudio espectrofotométrico que parece confirmarla.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía
=====

- (1).- Honk, C. V. ; Electrolytic Dissociation; Academic (1961)
- (2).- Holluta, J. ; Z. Physik. Chem. (Leipzig), 102, 32, 276 (1922);
ibid, 106, 276 y 324 (1923); ibid, 113, 464 (1924)
- (3).- Mann, D. R. y Tompkins, F. C. ; Trans. Faraday Soc. 37, 201 (1941);
Hill, L. K. y Tompkins, F. C. ; Trans. Roy. Soc. S. Africa 29, 309,
(1942)
- (4).- Stewart, R. en "Oxidation in Organic Chemistry" editado por
Wiberg, K. B. ; vol 5-A Academic Press (1965)
- (5).- Taylor, S. M. y Halpern, J. ; J. Am. Chem. Soc. 81, 2933 (1959)
- (6).- Wiberg, K. B. y Stewart, S. ; J. Am. Chem. Soc. 78, 1214, (1956)
- (7).- Moelwyn-Hughes (pag. 7)
- (8).- Garcia Santana, A. ; Tesis, Sevilla (1976)
- (9).- Taylor, S. M. y Halpern, J. ; Dissc. Faraday Soc. 29, 174 (1960)
- (10).- Bawn, C. E. H. y White, A. G. ; J. Chem. Soc. 338 (1951)
- (11).- Sanchez Burgos, F. ; Tesis, Sevilla (1972)
- (12).- Venkatraman, R. y Rao, S. ; Indian J. Chem. 10(2), 165 (1972)
- (13).- Subba Rao, P. V. ; Z. Physik Chem. (Leipzig) 252, 276 (1973)
- (14).- Gutierrez, R. ; Les Ciencias (Madrid) 25(3)
- (15).- Prieto, J. M. ; Tesis, Sevilla (1966)
- (16).- Howells, W. H. ; J. Chem. Soc. 463 (1939); ibid, 641 (1941)
Palmutter-Hayman, B. y Stein, G. ; J. Chem. Phys. 40(3), 848 (1964)
Indelli, A y Anis, E. S. ; J. Am. Soc. 82, 332 (1960)

- Howells, W. H. ; J. Chem. Soc. 203 (1946). Howells, W. H. ; J. Chem. Soc. 107 (1959)
- (17).-- Holba, V. y Benko, J. ; Cem. zvesti, 28(1), 24 (1974)
- (18).-- Bronsted, J. N. ; J. Am. Chem. Soc. 44, 881 (1922)
- (19).-- Robinson, R. A. y Stokes, R. H. ; Electrolyte Solutions, Butterworths (London) (1959)
- (20).-- Kortum, G. ; Treatise on Electrochemistry ; Elsevier (1965)
- (21).-- Laidler, N. J. ; Chemical Kinetics; Mc Graw Hill (1968)
- (22).-- Moelwyn-Hughes , E. A. ; Chemical Statics Acid Dinamics of Solutions; Academic (1971)
- (23).-- Conway, B. E. en Physical Chemistry, vol IX A; editada por Eyring, H. , Henderson, D. y Jost, W. ; Academic (1970)
- (24).-- Bockris, J. O'M. y Roddy, A. K. N. ; Modern Electrochemistry; Plenum(N.Y.) (1970)
- (25).-- Sanchez Burgos, F. , Aldaz, A. y Dominguez, M. ; An. Quim. 72, 487 (1976)
- (26).-- Randall, M. y Failey, C. F. ; Chem. Rev. 4, 271, 285, 291 (1927)
- (27).-- Harned, H. S. y Owen, B. E.; The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions; Reinhold (1950)
- (28).-- Mc Devit, W. F. y Long, F. A. ; Phys. and Colloid Chem. 55, 829 (1951)
- (29).-- Jander, J. y Lafrenz, Ch. ; Ionizing Solvents; Wiley (1970)

Reunido el Tribunal... por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral
D.º Manuel José del Marqués
titulada "Efecto salino en la curación de acido-
sis pulmonar con penicilina"

acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente
cum laude


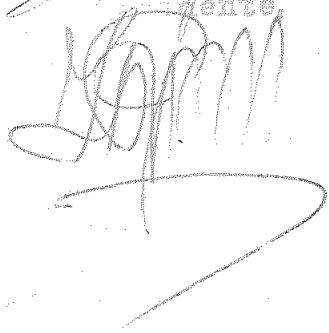
Sevilla, 18 de Abril

1977


El Vocal,

El Vocal

El Vocal,


El Vocal,



El Secretario,



El Destacado,
