

R. 4270

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

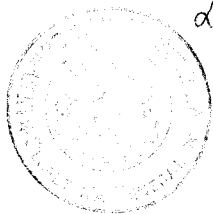
7
378

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 191 número 44 del libro
correspondiente a

Sevilla, 26 DIC 1988

El Jefe del Negociado de Tesis,

Alfonso de la Torre



ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS EFECTOS DEL
MEDIO EN REACCIONES ENTRE ANIONES

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Depositado en
de la
de esta Universidad desde el día
hasta el día

Sevilla de de 19

EL DIRECTOR DE

Memoria presentada por la Licenciada
M^a AMALIA RODRIGUEZ RODRIGUEZ
al Plan de Doctorado en Química Física.

M. Amalia Rodríguez

Sevilla, Diciembre de 1988.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

Certifico que el presente trabajo está
incluido en el Plan de Doctorado en
Química Física.

M. Dom

Fdo.: Dr. D. Manuel M^a Domínguez Pérez
Catedrático y Director del Departamento de
Química Física de la Universidad de Sevilla.

Certifico que el presente trabajo ha sido realizado bajo mi dirección en el Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.



Fdo.: Dr. D. Francisco Sánchez Burgos
Catedrático del Departamento de
Química Física de la Universidad
de Sevilla.

Certifico que el presente trabajo ha sido realizado bajo mi co-dirección en el Departamento de Química Física de la de la Universidad de Sevilla.



Fdo.: Dra. D^a M^a del Carmen Carmona Guzmán
Profesora Titular del Departamento de
Química Física de la Universidad de Sevilla.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Dr. D. Francisco Sánchez Burgos por su dirección, orientación y constante estímulo.

A la Profesora Dra. D^a M^a del Carmen Carmona Guzmán por su co-dirección, así como por su colaboración y continua ayuda.

Al Profesor Dr. D. Manuel Domínguez Pérez por su gentileza al apadrinar este trabajo.

A la Profesora Dra. D^a Ernestina Muñoz de Miguel y Villanueva y al Dr. D. Rafael Jiménez Sindreu por su colaboración en la parte experimental de la memoria.

A todos los compañeros del Departamento por su ayuda y colaboración y especialmente a la Dra. D^a M^a Luisa Moyá Morán por sus interesantes discusiones sobre temas relacionados con este trabajo.

A Francisco

A mis hijos

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	1
2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	26
2.1.- REACCION SULFITO-FERRICIANURO.....	27
2.2.- REACCION IODURO-PEROXIDISULFATO.....	36
2.3.- REACCION FERROCIANURO-PEROXIDISULFATO.....	45
2.4.- REACCION IODURO-FERRICIANURO.....	52
3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1.- MEDIDAS CINETICAS.....	61
3.1.1.- TECNICA.....	62
3.1.2.- REACTIVOS Y CONCENTRACIONES.....	63
3.1.3.- DETERMINACION DE CONSTANTES DE VELOCIDAD.....	65
3.1.4.- CALCULO DE ENERGIA DE ACTIVACION Y OTROS PARAMETROS CINETICOS.....	85
3.2.- MEDIDAS DE SOLUBILIDAD.....	98
3.2.1.- TECNICA.....	99
3.2.2.- DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE TRANSFERENCIA.....	106
4.- DISCUSION DE RESULTADOS.....	116
4.1.- REACCION SULFITO-FERRICIANURO.....	117
4.2.- REACCION IODURO-PEROXODISULFATO.....	164
4.3.- REACCION FERROCIANURO-PEROXIDUSULFATO.....	184
4.4.- REACCION IODURO-FERRICIANURO.....	204
4.5.- CORRELACIONES ENTRE CONSTANTES DE VELOCIDAD Y PARAMETROS DEL DISOLVENTE.....	223
5.- CONCLUSIONES.....	245
6.- BIBLIOGRAFIA.....	250

1.- INTRODUCCION

La influencia del disolvente en la cinética de los procesos químicos, ha sido objeto de atención de un gran número de investigadores desde el siglo pasado, (1). Sin embargo, no existen métodos exactos que den una descripción cuantitativa de tales efectos. Generalmente se considera un resultado satisfactorio el poder explicar, siquiera de forma cualitativa, los cambios de reactividad observados experimentalmente. De hecho, algunas manifestaciones de los efectos del medio se han explicado satisfactoriamente sobre

la base de interacciones electrostáticas, solvatación de los participantes en la reacción, cohesión interna de los disolventes, etc. No obstante, subsisten aun una serie de hechos cuya interpretación, se encuentra todavía en una fase poco desarrollada. En la actualidad, existen modelos que permiten, centrar la atención en alguna faceta de la interacción medio-participantes en la reacción. La interpretación se complica, cuando se pretende aplicar esos modelos a situaciones más generales en las que domina más de un efecto. En estos casos, sería necesario considerar la importancia de distintas interacciones de forma que se obtenga una interpretación conjunta de todos los resultados. El objetivo de este trabajo es precisamente, intentar encontrar una interpretación conjunta para varias reacciones, en los mismos medios de reacción, aportando resultados e ideas que permitan continuar el estudio de los efectos del medio sobre reacciones de oxidación-reducción. Para ello hemos elegido cuatro reacciones, de mecanismo bien establecido, de las que ya se tenían resultados de trabajos anteriores realizados en el Departamento, (2), (3), (4), (5). Estas reacciones son: Oxidación de sulfito con ferricianuro; de ioduro con peroxidisulfato; de ioduro con ferricianuro y de ferrocianuro con peroxidisulfato. El medio de reacción utilizado ha sido mezclas agua-codisolvente orgánico, eligiendo el codisolvente de manera que fuera aumentando el número de grupos hidroxilo en la composición estructural de la cadena orgánica. Así se utilizaron: metanol, etanol,

terbutanol, etilenglicol, glicerol, sacarosa y glucosa.

Pese a las dificultades del tema, y como ya se ha comentado, se dispone actualmente de unos puntos de referencia que nos permiten empezar a abordar el problema. Hacemos a continuación una revisión de estas cuestiones, considerando para ello varios apartados.

Teoría del complejo activado

La mayor parte de los tratamientos de los efectos del medio tienen en común el partir de la base de la aplicabilidad de la teoría del complejo activado a los procesos que tienen lugar en disolución. Es posible demostrar, (6), que los efectos del medio pueden expresarse por:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}} \quad [1]$$

en la que k es la constante de velocidad actual y k_0 la que presenta el proceso en un medio de referencia. Los γ representan los coeficientes de actividad de los reactivos (A y B) y del complejo activado (CA) en el medio actual, correspondientes a tomar como referencia el medio en que la constante de velocidad es k_0 . El cálculo de los coeficientes de actividad, para estudiar el efecto del medio según la expresión anterior, requiere la introducción de hipótesis adicionales. En primer lugar debe suponerse que el complejo

activado es el mismo en los diferentes medios en que se compara la reactividad, es decir que no hay cambios de mecanismo al variar el disolvente, (7), (8), Además, hay que admitir que el complejo activado se encuentra en equilibrio, no sólo con los reactivos, sino también con el medio en que se desarrolla la reacción. En todo caso, este supuesto, da una representación razonable y consistente de los efectos del disolvente sobre la velocidad de reacción, (9), (10).

La expresión [1] es equivalente a la ecuación [2]

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_0 + \delta \Delta G^\ddagger \quad [2]$$

en la que ΔG^\ddagger representa la energía libre de activación actual e ΔG^\ddagger_0 esa misma magnitud en el medio de referencia. $\delta \Delta G^\ddagger$ es la variación de energía libre del proceso de activación correspondiente al cambio de medio, y cuyo valor vendrá dado por:

$$\delta \Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}} \quad [3]$$

Tratamiento de los efectos del medio basado en propiedades macroscópicas del disolvente

De acuerdo con Hildebrand, (11), (12), el coeficiente

de actividad de un soluto no iónico en un medio dado, puede expresarse en la forma siguiente:

$$RT \ln \gamma_i = V_i (\delta_i - \delta)^2 \quad [4]$$

donde δ_i y δ son los parámetros de solubilidad del soluto y del disolvente respectivamente y V_i es el volumen molar del soluto.

El parámetro de solubilidad se define:

$$\delta = \left[\frac{\Delta H_v - RT}{V} \right]^{1/2} \quad [5]$$

donde ΔH_v es el calor de vaporización y V es el volumen molar de la especie cuyo parámetro de solubilidad es δ .
Introduciendo [4] en [1], se tiene:

$$RT \ln \frac{k}{k_o} = \delta^2 (V_A + V_B - V_{CA}) + \quad [6]$$

$$+ 2\delta (V_{CA} \delta_{CA} - V_A \delta_A - V_B \delta_B) + V_A \delta_A^2 + V_B \delta_B^2 - V_{CA} \delta_{CA}^2$$

Esta expresión se aplica bien en aquellos casos en que reactivos poco polares dan lugar a un complejo activado poco polar, ya que en estas circunstancias es aplicable la [4].

Cuando así sucede, el término en δ es mucho menor que el término δ^2 y, en consecuencia cabe esperar que el primer miembro de [6] varíe linealmente con δ^2 . Por el contrario, si el complejo activado es considerablemente más polar que los reactivos, el término en δ puede ser mayor que el término en δ^2 , y, en consecuencia, $\ln(k/k_0)$ debería variar linealmente con δ

Para reacciones en las que participan especies muy polares, como reactivos o como complejos activados, las expresiones anteriores no resultan adecuadas. En estos casos, el coeficiente de actividad del soluto, se expresa utilizando la expresión de Kirkwood, (13), correspondiente a la transferencia de un soluto de momento dipolar μ_i y radio r_i desde el vacío a un medio de constante dieléctrica ϵ .

$$RT \ln \gamma_i = -N_A \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right] \quad [7]$$

La sustitución de esta expresión en la ecuación [1], conduce al siguiente resultado:

$$RT \ln \frac{k}{k_0} = - N_A \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right] \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{CA}^2}{r_{CA}^3} \right] \quad [8]$$

donde μ_A , μ_B , μ_{CA} , r_A , r_B y r_{CA} son los momentos dipolares y los radios de los reactivos y del complejo activado respectivamente. Según esta expresión, en el caso de que los participantes en la reacción sean polares el primer miembro debe variar linealmente con $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Esta predicción se cumple razonablemente bien en ciertos casos, en los cuales resulta posible obtener, a partir de la pendiente, una estimación del momento dipolar del complejo activado. Amis, (14), estableció para este tipo de reacciones una ecuación diferente:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{2\mu_A \mu_B}{K_B T \epsilon r^3} \quad [9]$$

en la que k_0 es la constante de velocidad en un medio de constante dieléctrica infinita, K_B la constante de Boltzman y r la separación de los centros de los reactivos en el complejo activado. Esta ecuación predice una variación lineal de $\ln k$ con la inversa de la constante dieléctrica del medio en el que se desarrolla la reacción.

El efecto de la constante dieléctrica del medio en

reacciones entre iones puede deducirse de la expresión [2], considerando que en dicha expresión $\delta\Delta G^\ddagger$ representa el trabajo de acercamiento de los iones e ΔG^\ddagger_0 la energía libre de activación en un medio de constante dieléctrica infinita. Se llega así a la expresión:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{2r\epsilon K_B T} \quad [10]$$

en la que $Z_A e$ y $Z_B e$ son las cargas de los reactivos, y los restantes símbolos tienen el mismo significado que en la expresión anterior.

Una expresión ligeramente diferente se obtiene partiendo de la ecuación de Born para la energía libre de hidratación de un ión en un medio de constante dieléctrica ϵ :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{e^2}{2\epsilon K_B T} \left[\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_{CA}} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right] \quad [11]$$

donde los r representan los radios de los participantes en la reacción, reactivos (A y B) y complejo activado (CA). En realidad ambas expresiones coinciden si se supone que $r_A = r_B = r_{CA} = r$. También coinciden ambas ecuaciones en sus predicciones: $\ln k$ debe variar linealmente con la inversa de la constante dieléctrica del medio. Este hecho se ha puesto de manifiesto en un número considerable de casos estudiados

generalmente en mezclas de disolventes de constantes dieléctrica variable.

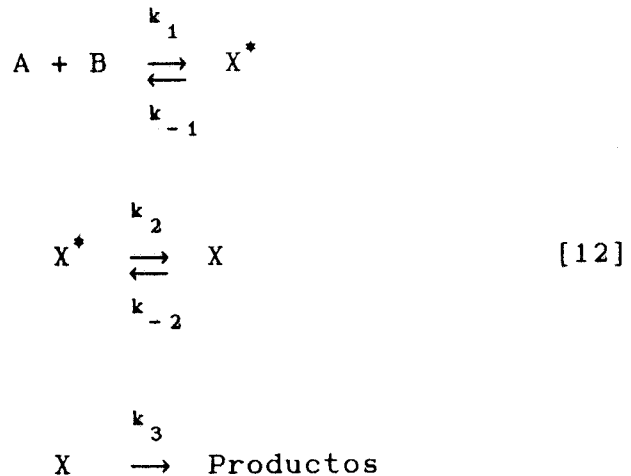
En conjunto, puede afirmarse que las expresiones anteriores se cumplen moderadamente bien en un cierto número de casos. Las desviaciones observadas en otros casos pueden estar relacionadas con el carácter simplista de los razonamientos empleados en la deducciones de las ecuaciones anteriores, como por ejemplo, considerar el disolvente como un dieléctrico continuo y a los participantes en la reacción como esferas rígidas, lo cual haría imposible tener en cuenta los fenómenos de saturación dieléctrica que deben producirse en las proximidades de los participantes si éstos son iones y, por supuesto, la posibilidad, en el caso de que el disolvente sea una mezcla, de la solvatación preferencial de alguno de los participantes en la reacción por determinado componente de la mezcla.

Marcus ha considerado la influencia de la constante dieléctrica del medio en los procesos de transferencia electrónica, desde un punto de vista algo diferente. Dicho autor, ha desarrollado este tratamiento en una serie de trabajos publicados en el transcurso de los últimos treinta años. No obstante, nos referiremos sólo a las ideas básicas contenidas en su primera publicación, (15). El tratamiento más simple de Marcus se refiere a procesos de transferencia electrónica sencillos, en los cuales no se dan rupturas, ni formaciones de enlaces, y se supone también que para que la reacción tenga lugar sólo es preciso que se produzca una

pequeña solapación entre los orbitales de los reactivos al constituir éstos el complejo activado, de manera que el tratamiento simple no resulta aplicable a aquellos casos en que el complejo activado se forme con una gran solapación.

Dado que la transferencia electrónica, requiere que los niveles de energía electrónicos del dador y del aceptor sean iguales, el proceso de activación consiste en alcanzar, por parte de uno y otro, configuraciones tales que la condición energética se cumpla. De acuerdo con Marcus, la reacción se produciría de la forma siguiente: Cuando los reactivos se aproximan entre sí, existe una cierta probabilidad de que una fluctuación adecuada de las moléculas del disolvente, de lugar a la posibilidad de formación del complejo activado. En esas circunstancias, una interacción electrónica de los reactivos podría dar lugar a la constitución de dicho complejo, X^* . Este estado, X^* , cuya configuración electrónica es la de los reactivos y cuya configuración atómica (disolvente mas reactivo) es la del complejo activado puede seguir uno de estos dos caminos: sufrir una desorganización que lo transforme, de nuevo, en los reactivos o transformarse en un estado , X , con la misma configuración atómica que X^* pero con configuración electrónica propia de los productos. El estado X , a su vez puede degradarse convirtiéndose en productos de la reacción o volver a X^* . El complejo activado está constituido por el par de estados X y X^* . Si la interacción electrónica entre estos estados fuera grande, la formación de uno a partir del otro sería muy rápida y no

tendría sentido hablar de ellos separadamente. El esquema de reacción sería:



La aplicación de la hipótesis del estado estacionario conduce a la siguiente expresión para la constante de velocidad:

$$k = \frac{k_1}{1 + \frac{(1+k_{-2}/k_3)k_{-1}}{k_2}} \quad [13]$$

Esta expresión se simplifica si el proceso directo del segundo paso de [12] es más probable o tan probable como el proceso inverso del paso primero. En esas condiciones se cumple:

$$k \approx k_1 \quad [14]$$

En consecuencia el tratamiento de Marcus se plantea

esencialmente la determinación de k_1 . Se llega entonces, tras una serie de cálculos, (15), a la siguiente expresión para la constante de velocidad:

$$k_1 = Z e^{-\Delta G^*/RT} \quad [15]$$

donde Z representa la frecuencia de choques en disolución e ΔG^* viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G^* = \frac{Z_A Z_B}{R\epsilon} - m^2 \Delta Z \left(\frac{1}{2r_A} - \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad [16]$$

donde:

Z_A^*, Z_B^* = Carga de los reactivos A y B en el estado X^* .

$$\Delta Z = Z_A^* - Z_A = Z_B^* - Z_B$$

Z_A, Z_B = Carga de los reactivos A y B en el estado X.

r_A, r_B = Radio de los reactivos A y B y de sus esferas de saturación dieléctrica.

R = Distancia de los centros de los reactivos en el complejo activado.

ϵ_0, ϵ = constantes dieléctricas óptica y estática del disolvente.

m = Parámetro que aparece como multiplicador de Lagrange en el desarrollo de la teoría.

Este tratamiento prevé, como los anteriores, una variación lineal de $\ln k$ con una función de la inversa de la constante dieléctrica.

Hay que tener en cuenta que los tratamientos anteriores se basan, esencialmente, en la consideración de la parte electrostática del proceso de activación. Los hechos experimentales no están de acuerdo con el cumplimiento de las previsiones de dicho tratamiento cuando la parte electrostática de la energía libre de activación no es la principal componente de esta magnitud. De hecho, parece bastante probable que las principales contribuciones a las diferencias de reactividad en distintos disolventes provengan de interacciones específicas de corto alcance, (16), que el modelo dieléctrico continuo no tiene en cuenta. También hay que considerar, como causa del fallo de estos tratamientos, el considerar una posible variación del camino de reacción principal al cambiar la constante dieléctrica del medio, de manera que las cinéticas que se comparan en medios de diferentes constantes dieléctricas no corresponden al mismo proceso a escala microscópica.

Se puede, no obstante, intentar obtener ciertas conclusiones, siquiera cualitativas, en cuanto a la posibilidad de predecir en qué casos es de esperar que la parte electrostática sea dominante en el proceso de activación. Puede utilizarse, para ello, los conceptos de "dureza" y "blandura" introducidos por Pearson, (17), (18), (19), y desarrollados por Klopman, (20). Así, en las

reacciones entre especies duras el control cinético se debe principalmente a la carga de los reactivos, en cambio en reacciones en que ambos reactivos son blandos la cinética de la reacción está controlada esencialmente por la diferencia de energía entre los orbitales frontera de los reactivos. Es posible, en consecuencia, prever que los tratamientos electrostáticos se cumplan mal en este segundo tipo de procesos y puedan cumplirse bien en los procesos que implican la participación de dos reactivos duros.

Otro parámetro del disolvente con el que se ha correlacionado la velocidad de reacción, es la polaridad. Existe una aproximación simple, usada fundamentalmente por los químicos orgánicos, que consiste en establecer una correlación entre parámetros cinéticos (generalmente el logaritmo de la constante de velocidad o la energía libre de activación) con los llamados parámetros de polaridad del disolvente. La polaridad de un disolvente es un término relacionado con la capacidad del mismo para solvatar cargas disueltas o especies dipolares. Si bien este concepto es cualitativamente fácil de comprender, es difícil definirlo con precisión, e incluso más difícil expresarlo cuantitativamente.

Tal definición de polaridad de un disolvente, no puede medirse por una propiedad física individual, por ello se han introducido las llamadas escalas empíricas de polaridad, basadas en procesos de referencia bien conocidos y sensibles al disolvente. Evidentemente, la aplicación a la reactividad

de índices cuantitativos para caracterizar el disolvente, supone tácitamente, que la contribución de fuerzas intermoleculares en la interacción entre el disolvente y el substrato de referencia es la misma que entre el disolvente y el substrato de interés. Por tanto, cualquier comparación que se realiza, es de hecho una comparación con el proceso de referencia.

Es conveniente hacer mención en este punto a los trabajos de Kosower, (21). Dicho autor, ha medido la longitud de onda del máximo de absorción de la banda de transferencia de carga intramolecular del ioduro de 1-etil-4-metoxicarbonil piridinio en un gran número de disolventes, con el fin de establecer una escala empírica de polaridad. El valor de Z se define como la energía necesaria (expresada en Kcal/mol) para llevar un mol de sustancia de referencia, disuelta en un disolvente determinado, desde el estado electrónico fundamental al primer estado excitado, de acuerdo con la expresión:

$$Z = h c \bar{\nu} N = 2,859.10^{-3} \bar{\nu} \quad [17]$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, $\bar{\nu}$ es la longitud de onda del protón que produce la excitación electrónica, y N el número de Avogadro.

Cuanto más fuerte sea el efecto estabilizador del disolvente sobre el estado fundamental, en comparación con el estado excitado, más alta será la energía de transición y,

por tanto, el valor de Z. Un valor alto de Z corresponde pues a disolventes de alta polaridad.

Analogamente, Reichardt y colaboradores, (22), han propuesto un parámetro E_T que mide el desplazamiento, inducido por el disolvente, del máximo de absorción de la betaina 6. La mayor limitación de esta escala, es que para disolventes ácidos, tales como los ácidos carboxílicos, no pueden obtenerse los valores de E_T , ya que se protona la sustancia de referencia. Experimentalmente, se ha observado una correlación casi lineal entre Z y E_T , (21). Asimismo, hay linealidad entre el logaritmo de la constante de velocidad de algunas reacciones orgánicas y Z y E_T , (23), (24), aunque no se han dado interpretaciones definitivas a estas relaciones.

Además de los parámetros comentados, basados en medidas espectroscópicas, existen también parámetros empíricos definidos a partir de otro tipo de datos experimentales. Grunwald y Winstein, (25), definieron el parámetro Y a partir de medidas cinéticas. Dichos autores encontraron que la solvolisis S_N1 del cloruro de terbutilo experimenta una fuerte aceleración por efectos de determinados disolventes, y definieron un poder ionizante mediante la siguiente ecuación:

$$\log k = \log k_0 + Y \quad [18]$$

donde k y k_0 son las constantes de velocidad para la solvolisis del cloruro de terbutilo en un disolvente

determinado y en un 80% en volumen de etanol-agua respectivamente. Esta reacción fue seleccionada como proceso modelo, ya que ocurre esencialmente mediante un mecanismo S_N1 , con ionización del enlace cloro-carbono como etapa determinante.

Generalizando para cualquier disolvente y sustrato, la ecuación [18] queda:

$$\log k = \log k_0 + mY \quad [19]$$

donde m mide la sensibilidad de $\log k$ a Y . Las escalas de valores de Y y de m se han establecido tomando $Y=0$ para una mezcla con un 80% en volumen de etanol-agua, y $m=1$ para el cloruro de terbutilo.

La buena correlación lineal existente entre el logaritmo de la constante de velocidad y el parámetro Y para algunas reacciones tanto orgánicas como inorgánicas, (26), se ha interpretado desde un punto de vista mecanístico, puesto que la comparación del valor obtenido para el parámetro m con el que corresponde al cloruro de terbutilo ($m=1$), proporciona información sobre la separación de carga en el estado de transición.

La dificultad que se presenta a la hora de correlacionar las constantes de velocidad con parámetros empíricos adecuados, es la escasez de éstos para mezclas disolvente orgánico-agua. A pesar de ello, como veremos en la discusión de resultados, se ha establecido la correlación en los casos en que ha sido posible.

Tratamiento de los efectos del medio basados en la idea de solvatación preferencial y funciones de transferencia

Otra forma de abordar el problema consiste en reconocer la estructura molecular del disolvente , esto es, considerar que tanto éste como los reactivos estan constituidos por moléculas capaces de interaccionar entre sí. Para el caso de procesos que tengan lugar en disolventes mixtos, hay que tener en cuenta que algunos componentes de la mezcla pueden tener más afinidad que otros hacia los reactivos, es decir, pueden solvatar preferentemente a éstos.

Las técnicas de RMN, IR, Raman y de difracción, han suministrado una abundante información sobre problemas en la estructura de solvatación, tales como número de coordinación o velocidad de intercambio de las moléculas solvatantes, (27), (28), (29). Todos estos estudios, confirman que la energía asociada a los procesos de solvatación son frecuentemente muy elevadas, especialmente para solutos iónicos. Esta energía es un factor principal, entre los que determinan los efectos del medio en la cinética de los procesos en disolución, pues varía considerablemente de un disolvente a otro. Por ello estudios sobre cinéticas en diferentes disolventes pueden suministrar información sobre la estructura y estabilidad de los iones en disolución, (30).

No obstante, las velocidades de los procesos en disolución no sólo dependen de la estructura y estabilidad de los reactivos, sino también de las características del proceso de activación, o, si se prefiere, de las propiedades

del complejo activado. Dado que dicho complejo no puede estudiarse directamente, la determinación experimental de las características cinéticas de una reacción, puede proporcionar una valiosa información sobre la composición del complejo activado. Asimismo, la dependencia de la constante de velocidad, con la presión y la temperatura, aporta información sobre las variaciones de volumen, entropía y entalpía que acompañan al proceso de activación.

En relación con los efectos del medio, ha cobrado interés creciente el estudio de éstos basado en la solvatación preferencial determinada, desde un punto de vista termodinámico, por las funciones de transferencia, (31). Dicho estudio resulta muy útil en relación con el conocimiento de las propiedades del complejo activado.

Dados dos disolventes, uno de referencia, R, y otro arbitrario, S, las energías libres de activación en ambos disolventes pueden expresarse en la forma siguiente:

$$\Delta G_R^* = G_R^{CA} - G_R^A - G_R^B = G_R^{CA} - G_R^I \quad [20]$$

$$\Delta G_S^* = G_S^{CA} - G_S^A - G_S^B = G_S^{CA} - G_S^I \quad [21]$$

Restando miembro a miembro se tiene:

$$\delta \Delta G^* = \Delta G_S^* - \Delta G_R^* = (G_S^{CA} - G_R^{CA}) - (G_S^I - G_R^I) \quad [22]$$

Definiendo la energía libre standard de transferencia desde R hasta S como:

$$\delta G_{tr}^i = G_s^i - G_r^i \quad [23]$$

se deduce de esta expresión y de la [22] que:

$$\delta G^* = \Delta G_S^* - \Delta G_R^* = \delta G_{tr}^{CA} - \delta G_{tr}^I \quad [24]$$

Esta ecuación permite evaluar δG_{tr}^{CA} a partir de los parámetros de activación en ambos disolventes si se conocen los parámetros de transferencia de los reactivos. Estos últimos se pueden obtener por una gran variedad de métodos en forma rigurosa (desde un punto de vista termodinámico) si los reactivos son moléculas neutras. Sin embargo no es posible su obtención, en forma rigurosa, si los reactivos son iones. Pese a ello, y para la precisión que normalmente se requiere en estudios cinéticos, es posible obtener valores razonables de estas magnitudes haciendo uso de una serie de hipótesis extratermodinámicas. Dichas hipótesis, como veremos en la parte experimental de este trabajo, permiten obtener una serie de datos indicativos de cual es la tendencia que siguen las energías libres de transferencias de los reactivos que hemos utilizado en las distintas cinéticas.

No obstante, debe tenerse presente que en las derivaciones del tipo indicado anteriormente no se hace

ninguna suposición en la obtención de δG_{tr}^{CA} y, por lo tanto, este parámetro no proporciona, en sí mismo, información sobre el complejo activado. Para deducir propiedades de éste debe utilizarse algún método extratermodinámico. Uno de tales métodos consiste en comparar δG_{tr}^{CA} con los valores correspondientes de solutos estables. Si los valores son similares puede suponerse que el complejo activado es similar al soluto en cuestión, (32), (33). Debe tenerse presente que en los tratamientos de este tipo se supone tácitamente que el complejo activado no cambia cuando se varía el medio. Los resultados de un gran número de estudios enfocados desde los puntos de vista desarrollados anteriormente permiten extraer una serie de conclusiones que consideramos a continuación.

Las variaciones en la reactividad observadas al cambiar el disolvente pueden tener su origen en una amplia gama de posibilidades. Así, cuando el cambio de disolvente provoca un aumento en la velocidad de reacción ello implica una disminución de ΔG^\ddagger , que puede ser debido a, (33):

1) Una desestabilización del estado inicial ($\delta G_{tr}^I > 0$) y del complejo activado ($\delta G_{tr}^{CA} > 0$) si $\delta G_{tr}^I > \delta G_{tr}^{CA}$. Ello implicaría que el disolvente de referencia es mejor solvatante de reactivos y complejos activados, pero que la pérdida de solvatación de estos últimos se compensa por la pérdida de solvatación inicial.

2) Una estabilización de ambos estados ($\delta G_{tr}^I, \delta G_{tr}^{CA} < 0$) si $\delta G_{tr}^{CA} > \delta G_{tr}^I$. En este caso el segundo disolvente muestra mejores propiedades solvatantes que el de referencia hacia

los participantes en la reacción, esto es, estabiliza a reactivos y complejos activados con respecto a su estado en el disolvente de referencia, pero la estabilización de estos últimos es mayor que la de aquellos.

3) Una estabilización del complejo activado y una desestabilización de los reactivos ($\delta G_{tr}^{CA} < 0$, $\delta G_{tr}^I > 0$).

Cada una de estas posibilidades puede, a su vez, dar lugar a varias. En efecto, si en la reacción toman parte dos reactivos, éstos pueden afectarse en forma diferente por el cambio del disolvente en cuanto a su estabilización o desestabilización. Por otra parte, el cambio del disolvente puede disminuir la velocidad de reacción en cuyo caso se darían las posibilidades inversas de las consideradas inicialmente, (31).

Efectos estructurales en cinética

Estos efectos de interacción entre los componentes que constituyen el disolvente son especialmente marcados si uno de ellos es el agua. Ya es conocido, el carácter excepcional del agua como líquido puro y como disolvente, debido a sus características estructurales peculiares. Ello es debido a la existencia en el líquido de un gran número de enlaces de hidrógeno, cuya proporción depende de la temperatura. Es importante, por tanto, considerar que en el tratamiento del comportamiento de las disoluciones acuosas, hay que distinguir las características del agua de las de otros disolventes. Estas cuestiones se han abordado empleando una serie de modelos sobre la estructura del agua y de las

disoluciones acuosas. Magat y colaboradores, (34), han hecho una revisión sobre los modelos.

En la interpretación de las propiedades de las disoluciones acuosas, se han invocado ultimamente conceptos tales como "structure-breaking", "estructure-making", "hidratación positiva", "hidratación negativa", etc. La teoría del complejo activado hace uso de dichas propiedades al aplicar estas ideas a la interpretación de datos cinéticos, aunque en muchos casos, es difícil la cuantificación de los llamados "efectos estructurales".

Cuando se estudian reactividades en sistemas constituidos por mezclas de disolventes, se ha observado en cierto casos, (35), (36), (37), (38), la existencia de correlaciones entre las funciones termodinámicas de exceso de la mezcla de disolventes y las correspondientes funciones de activación. Un análisis de esta cuestión ha sido realizado por Blandamer y Burgess, (36). Claramente, en los casos en que aparece una relación entre los parámetros de exceso y los de activación, esa circunstancia debe reflejar la influencia de la interacción disolvente-disolvente en la cinética. Dentro de este tipo de interacciones hay que considerar, por ejemplo, las debidas a los enlaces de hidrógeno formados. Resultado de ello serían los grandes cambios observados en la entalpía y entropía acompañados por cambios moderados en la energía libre, cuando se varía la proporción de los componentes de la mezcla, (37), (38).

Pelmutter-Hayman y Weisman han sugerido una

interpretación de los efectos estructurales en cinética, (39). Estos autores proponen que los iones estructurantes ocasionan en el medio, agua, un efecto análogo al producido por una disminución de la temperatura, mientras que los efectos producidos por iones desestructurantes sería análogo al de un aumento de la temperatura del agua.

Los efectos estructurales en la cinética han sido invocados en la interpretación de los extremos que aparecen en los parámetros de activación en medios agua-codisolvente. La base de estas interpretaciones está en el hecho de que las propiedades estructurales en esas mezclas pasan por extremos para composiciones similares a las correspondientes a los extremos en los parámetros de activación, (40). En todo caso, esta concordancia no siempre se da. Además tales extremos en los parámetros de activación aparecen también en mezclas de disolventes que no incluyen al agua y, por tanto, no parece sostenible que tengan su origen en las propiedades peculiares de ésta. También se han explicado, tomando como base los efectos estructurales las variaciones en las energías de activación, con la naturaleza del electrolito de fondo, atribuyéndose dichas variaciones a los efectos que los fondos ejercen sobre la estructura del agua.

Como puede deducirse de la revisión anterior el tema de los efectos del medio sigue abierto a estudios teóricos y experimentales. Este trabajo pretende ser una contribución en este sentido.

2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2.1.- REACCION SULFITO-FERRICIANURO

2.2.- REACCION IODURO-PEROXIDISULFATO

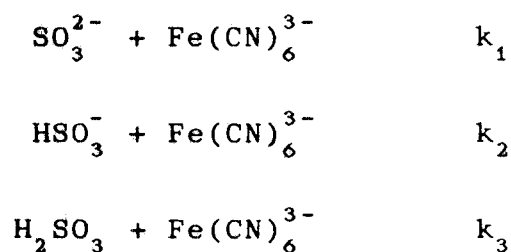
2.3.- REACCION FERROCIANURO-PEROXIDISULFATO

2.4.- REACCION IODURO-FERRICIANURO

2.1.- REACCION SULFITO SODICO-FERRICIANURO SODICO

La reacción de oxidación del sulfito con ferricianuro fué estudiada por primera vez, por Singh y Malik, (41), y posteriormente por Higgison y Marshall,(42). Según estos autores, el producto principal de la oxidación del sulfito es el $S_2O_6^{2-}$, cuando la concentración de sulfito en el medio de la reacción es doble de la del oxidante. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones en que el $Fe(CN)_6^{3-}$ está en exceso sobre el sulfito, el producto principal de la oxidación es el SO_4^{2-} , (43).

De acuerdo con Veprek-Šiška y Wagnerova, la velocidad de reacción depende del pH, lo que es lógico teniendo en cuenta la posibilidad de hasta una doble protonación del SO_3^{2-} . Así los posibles caminos de reacción serían:



De todos ellos el más probable es el primero, es decir se cumple que $k_1 \gg k_2 \gg k_3$, por lo que puede afirmarse que en medio básico el principal substrato de la oxidación es el SO_3^{2-} .

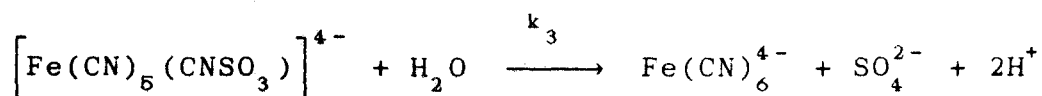
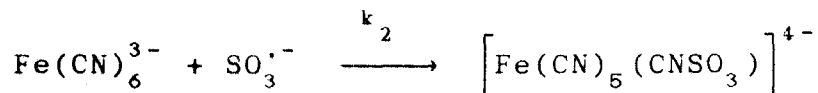
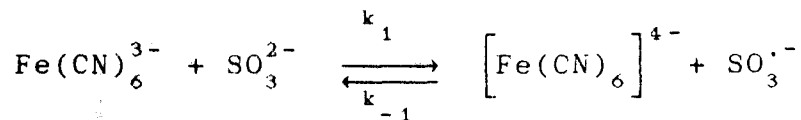
En lo que respecta al mecanismo, Swinehart (44), propuso dos mecanismos alternativos para explicar la obtención de SO_4^{2-} ó $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ como producto de reacción. En ambos mecanismos intervenían radicales libres, aunque Wiberg (45), no pudo, de hecho detectarlos. Por este motivo propuso un mecanismo no radicalario que también daba cuenta de los hechos observados experimentalmente. En dicho mecanismo se postula la existencia de un intermediato de número de coordinación siete. Este tipo de intermediato ha sido postulado en otras reacciones en las que interviene el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Concretamente, en la reacción de oxidación de yoduro con ferricianuro ha sido propuesto un intermediato de

número de coordinación ocho, (46), (47).

En cualquier caso, los mecanismos no radicalarios tienen a su favor, el hecho de que para oxidantes débiles, como el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, el camino de reacción que supone la participación del radical libre $\text{SO}_3^{\cdot-}$, es energéticamente poco favorable, siendo preferible, desde este punto de vista, un camino de reacción en el que el radical se estabilice por complejación con el centro metálico, (48).

En relación con el análisis de los posibles mecanismos, es interesante considerar los resultados de Murray, (49), (50). Según este autor, la mezcla de una disolución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ con otra de sulfito mil veces más concentrada, provoca una decoloración inmediata, perdiendo el ferricianuro sus características espectroscópicas. Esta disolución incolora evoluciona posteriormente, produciéndose la conversión completa del ferricianuro en su correspondiente forma reducida $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Este segundo proceso, más lento que el de decoloración, se produce con una velocidad que es independiente de la concentración de sulfito, y de las concentraciones iniciales de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Sin embargo, la velocidad del proceso de decoloración disminuye, si inicialmente existe ferrocianuro en el medio de reacción.

Basándose en estos resultados, dicho autor, (51), postuló la existencia de un intermediato $\left[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNSO}_3) \right]^{4-}$, que podría formarse por reacción de un radical $\text{SO}_3^{\cdot-}$ con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, según el siguiente esquema:



El primer paso coincide con el propuesto por Swinehart para el mecanismo radicalario, salvo que según Murray, ese paso es reversible, lo que explicaría el efecto retardador del ferrocianuro. No obstante, dado que en ausencia de ferrocianuro añadido al medio de reacción no se observan desviaciones sensibles del orden dos, parece probable que el paso inverso del primer equilibrio del esquema anterior no sea significativo en esas circunstancias, con lo cual el paso determinante sería el de reacción del SO_3^{2-} con el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

La ley de velocidad que corresponde al esquema anterior es la siguiente:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^2(\text{SO}_3^{2-})}{k_2[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + k_{-1}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

En ausencia de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ añadido, debe cumplirse:

$$k_{-1}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \ll k_2[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$$

Con lo que la ecuación anterior se reduce a:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}](\text{SO}_3^{2-})$$

Que es la ecuación de velocidad observada en ausencia de ferrocianuro añadido. Ello está de acuerdo con el hecho de que $k_2 \gg k_{-1}$ por lo cual, en ausencia de un gran exceso de ferrocianuro, el radical $\text{SO}_3^{\cdot-}$ reaccionaría preferentemente con ferricianuro.

El primer equilibrio es, en ambos sentidos más lento que el segundo paso, y el tercero mucho más lento, (52). De acuerdo con ello, si se sigue la reacción midiendo la desaparición del ferricianuro, y en ausencia de ferrocianuro añadido, la constante de velocidad medida es la del proceso

directo del primer paso, que corresponde a un proceso entre un ión de carga dos y otro de carga tres. De hecho, una parte de nuestro trabajo, consiste en un estudio de los efectos del medio en este proceso, sobre el que no existen precedentes.

Si existen, sin embargo, estudios sobre los efectos cinéticos salinos en esta reacción. Así, Swinehart, (44), en una investigación sobre el efecto de la fuerza iónica en la cinética de esta reacción, encontró un efecto específico de los cationes de la sal de fondo. Dicho efecto específico fue explicado por Swinehart postulando que el catión o bien actuaba como puente para la transferencia electrónica entre los dos aniones o favorecía el acercamiento de éstos, disminuyendo la repulsión electrostática entre ellos.

Posteriormente, Veprek-Siška y Hasnedl, (53), confirmaron el efecto específico de cationes y, además encontraron una influencia específica de los aniones de fondo. El efecto específico de estos últimos no pudo explicarse satisfactoriamente y, en consecuencia, se atribuyó a la presencia de ciertas impurezas, más concretamente al Cu^{2+} . Más aún, incluso los efectos específicos de cationes fueron atribuidos por estos autores al Cu^{2+} que podría acompañar como impureza a las sales de los distintos cationes.

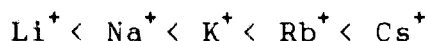
En vista de esta controversia Jain y Nandel, (52), se ocuparon de nuevo del tema, confirmando el efecto específico de los cationes, aunque no estudiaron la posible influencia del anión del electrolito de fondo. De acuerdo con sus resultados, la constante de velocidad experimental es una

función de la concentración del electrolito de fondo, del tipo:

$$k = k_0 + k_1 c$$

en la que c es la concentración del catión de fondo. Como tales y en forma de nitratos, emplearon, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ .

La forma de k sugiere que existen dos caminos de reacción paralelos, uno de ellos, caracterizado por una constante k_0 , que se realiza sin participación del catión y otro caracterizado por k_1 en el que participa el catión de la sal de fondo. Esta idea está de acuerdo con el hecho de que k_0 es independiente de la sal de fondo mientras que k_1 depende del catión del electrolito inerte, lo que sin duda refleja la distinta capacidad de los cationes a actuar como puente en la transferencia electrónica, pues la secuencia de k_1 :



coincide con la de las polarizabilidades de estos iones. De hecho k_1 varía linealmente con la polarizabilidad del catión.

En consecuencia aunque parecía bien establecida la influencia de los cationes, no existían resultados sobre el efecto específico de aniones ya que los únicos existentes fueron atribuidos a impurezas presentes en las sales. Por ello se creyó interesante estudiar en este departamento, (5), los efectos salinos que ejercen sobre esta reacción distintas

sales sódicas de diferentes aniones. A fin de evitar el problema de las impurezas de metales pesados que como trazas pudieran estar presentes, se trabajó en presencia de AEDT. Los resultados obtenidos en este trabajo confirmaron el efecto puente del catión de fondo, a la vez que existe un efecto salting del electrolito (catión y anión) sobre los reactivos.

En lo que respecta a la influencia del disolvente, se ha llevado a cabo un estudio del efecto que ejercen distintas mezclas agua-disolvente orgánico sobre esta reacción. Para dicho estudio se utilizaron mezclas con la misma constante dieléctrica y se seleccionaron los disolventes según su forma de interacción el agua, (54), Asimismo, se determinaron las constantes de asociación entre los reactivos y los contraiones. La conclusión obtenida fue que el fenómeno de asociación iónica, aunque importante, no podía explicar los resultados experimentales. Si parecía, no obstante, existir una relación entre la reactividad y las distinta forma de interacción disolvente orgánico-agua.

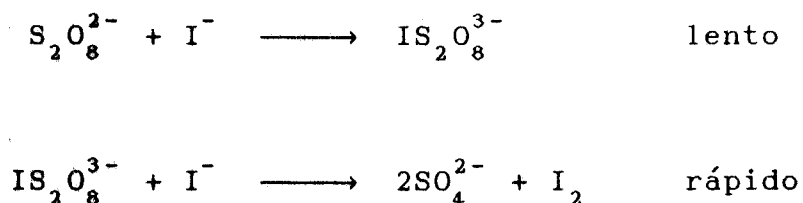
2.2.- REACCION IODURO POTASICO-PEROXIDISULFATO POTASICO

La oxidación del ioduro con peroxidisulfato, la estudió por primera vez Price,(55), quien detectó un efecto salino positivo y las perturbaciones que se producían debido a la acumulación de iodo, uno de los productos, en el medio de reacción.

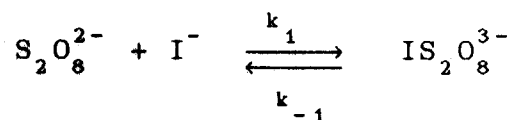
Este efecto perturbador del iodo, era debido a la formación del ion triioduro, por reacción del iodo producido con el ioduro residual, por lo que disminuía la concentración efectiva de este último. La asociación no sería importante si

la velocidad de oxidación del ion triioduro fuese la misma que la del ion ioduro, pero esto no ocurre así. En efecto, unos años mas tarde de la publicación de Price, King y Jette, (56), (57), estudiaron el efecto de formación del triioduro, concluyendo que éste y el ioduro sufren oxidación independiente, siendo la velocidad de oxidación del triioduro doble de la del primero.

El orden de reacción fue determinado inicialmente por Price, (55), y luego por Meretoja, (58). El mecanismo del proceso fue establecido, (59), (60), de acuerdo con su cinética bimolecular:



Posteriormente, Shih y Cheng, (61), propusieron un mecanismo bimolecular, modificado en el que se consideraba la formación reversible del ion $\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}$:



siendo los valores de k_1 calculados por estos autores compatibles con los encontrados en la bibliografía suponiendo el primer paso irreversible.

En el trabajo, ya mencionado, de King y Jette, se estudió la influencia de diversas sales a concentraciones menores de 0,1M. Dicho estudio mostró un efecto específico tanto de aniones como de cationes, efecto que no podía explicarse sobre la base de un modelo electrostático exclusivamente. Sin embargo, King y Jacobs, (62), concluyen que los efectos salinos se adaptan bien a las predicciones de Brönsted-Debye, (59), siempre que la raíz cuadrada de la fuerza iónica sea del orden de 0,08 y que no se encuentren en el medio sales de iones de valencia superior a la unidad.

Los resultados de King y Jacobs estaban en desacuerdo con los obtenidos por Soper y Williams, (63). Según estos últimos autores las desviaciones del comportamiento de Brönsted-Debye aparecen en disoluciones muy diluidas por debajo del límite de concentraciones indicado por King y Jacobs.

No obstante, Knudsen y King, (64), confirmaron las conclusiones de King y Jacobs ya que demostraron que las desviaciones observadas por Soper y Williams eran debidas exclusivamente a errores experimentales.

Como resultado de sus medidas de conductividad, Afanasiev, (65), (66), concluye que esta reacción es más lenta en medio ácido que en medio neutro. Telang y Nadkarny, (67), estudiando la reacción ioduro de alquilo-peroxidisulfato, observan que el ácido acético reduce la velocidad de reacción, conclusión a la que también llega Meretoja, (58). Sin embargo, Howells, (68), (69), obtiene valores de la constante de velocidad ligeramente más altos en sulfúrico

0,005N que en disoluciones neutras.

En los trabajos mencionados, Howells estudió, así mismo, el efecto específico de cationes. Dicho efecto fue explicado sobre la base de la influencia que el ion ejerce en la viscosidad del medio. Esta explicación parece, no obstante, poco probable ya que en el intervalo de concentraciones usadas por el autor los cambios de viscosidad no podrían dar cuenta de las diferencias observadas.

En un trabajo posterior, Howells, (70), hizo extensivos sus estudios a la influencia salina de cationes de valencia superior a uno y de aniones de carga creciente. Así mismo, analizó el efecto de la fuerza iónica sobre la energía de activación. Observó un efecto específico de aniones al variar la valencia de éstos así como una dependencia de la energía de activación y del efecto del catión con el radio del mismo.

Indelli y Prue, (71), observaron que el efecto salino positivo de esta reacción era de naturaleza específica y, por tanto, rara vez adaptable a lo previsto por la ecuación de Brönsted-Debye.

Tampoco eran explicable a la luz de una teoría puramente electrostática las variaciones de la energía de activación con la fuerza iónica en esta reacción, (72), (73). La energía de activación de acuerdo con Howells, era mayor en presencia de sales aunque el crecimiento no era monótono, sino que pasaba por un valor máximo para luego decrecer.

Era necesario, por tanto, invocar otro tipo de efecto para poder explicar ls resultados experimentales. Una de las

hipótesis mas utilizada ha sido la de formación de pares iónicos, (74), (75). Según Krishnam y colaboradores, (75), no sólo existe KS_2O_8^- , sino que el ion ioduro es oxidado simultaneamente por éste y por el ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Sin embargo aunque la asociación iónica es importante a la hora de determinar la reactividad en reacciones entre iones, no puede por sí sola dar cuenta de los resultados experimentales observados.

Pelmutter-Hayman, (76), ha apuntado que la variación del grado de hidratación del complejo activado, originado por la presencia de sales en el medio de reacción, podría ser la causa de la variación anómala de la energía de activación a que antes hemos aludido. De nuevo, este efecto, aunque importante en disoluciones concentradas, no puede explicar las secuencias observadas, (77).

En lo referente a la influencia de la constante dieléctrica, Howells, (78), estudió la oxidación del ioduro con peroxidisulfato en mezclas binarias agua-codisolvente orgánico. Como era de esperar, la velocidad de reacción disminuye al disminuir la constante dieléctrica. La excepción que encuentran es el caso de la mezcla glucosa-agua, en la cual la velocidad de reacción aumenta al disminuir la constante dieléctrica. La explicación de estos resultados se realizó siguiendo las ideas de Fairclough y Hinshelwood, (79). Estos autores sugieren que una molécula grande, como la glucosa, puede encerrar los reactivos para provocar un mayor número de colisiones, las cuales serían más efectivas a la hora de originar cambios químicos. En este mismo trabajo

Howells calcula la energía de activación en las mezclas agua-codisolvente orgánico, no observando gran influencia de la constante dieléctrica sobre dicho parámetro cinético.

Amis y Potts, (80), analizaron la influencia de los factores electrostáticos y específicos del disolvente. Para ello, estudiaron la reacción ioduro-peroxidisulfato en mezclas isodieléctricas y de isocomposición etanol-agua a distintas temperaturas, encontrando que, en medios isodieléctricos, al aumentar la temperatura aumentaba la energía de activación y disminuía al aumentar la fuerza iónica. Una tendencia similar se observó en el factor de frecuencia. Según los resultados obtenidos, la influencia electrostática era el factor predominante en esta reacción.

Meretoja, (58), estudió la reacción en mezclas metanol-agua tanto isodieléctricas como de isocomposición, a fin de obtener los parámetros de activación. Observó que en disolventes de composición constante el efecto de los electrolitos sobre la energía de activación y el factor de frecuencia, podía expresarse mediante ecuaciones basadas en la teoría de Debye-Hückel. En dichas ecuaciones se observa que la variación del factor de frecuencia es casi tres veces la variación de la energía de activación. En las mezclas metanol-agua, ambos parámetros aumentan linealmente con el porcentaje de metanol y la constante dieléctrica del disolvente. En las mezclas isodieléctricas, el factor de frecuencia, cuando la fuerza iónica es cero, era independiente de la composición del disolvente, pero aumentaba con la temperatura. En estos medios, el efecto del

electrolito sobre la energía de activación y el factor de frecuencia era opuesto al observado en disolventes de composición constante.

Según Meretoja, las ecuaciones derivadas por Scatchard y Amis expresando la dependencia lineal de la constante de velocidad y la energía de activación con la constante dieléctrica, son ecuaciones límites aplicables cuando el porcentaje de un componente de la mezcla difiere ligeramente del 100%. Los valores experimentales muestran grandes desviaciones de la linealidad cuando aumenta la proporción del componente minoritario. Si la constante dieléctrica macroscópica disminuye, las desviaciones, según el autor, pueden ser interpretadas debidas a un incremento en el radio iónico al disminuir la constante dieléctrica. Bajo esta suposición, la variación de los parámetros de Arrhenius con la composición del disolvente se explicaría en base a interacciones de Coulomb exclusivamente.

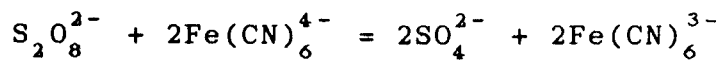
Burgess, (81), (82), estudió la oxidación del ioduro con peroxidisulfato en mezclas terbutanol-agua y acetonitrilo-agua, con el fin de analizar la influencia del medio en la reactividad. La elección del codisolvente la realiza el autor sobre la base del marcado efecto que ejercen sobre la estructura del agua, la adición de pequeñas cantidades de estos codisolventes. En ambos casos se observa una disminución de la constante de velocidad al aumentar la proporción de codisolvente en el medio de reacción. Sin embargo, las variaciones no reflejaban el efecto de los disolventes sobre la estructura del agua. No obstante, el

hecho de no observar variaciones en las constantes de velocidad que reflejen las propiedades estructurales de las mezclas, no implica que dichas propiedades estructurales no influyan en el comportamiento cinético. Ello es debido a que el efecto estructural puede ponerse de manifiesto sobre la entalpía y entropía de activación y no sobre la velocidad de reacción.

En nuestro Departamento se ha llevado a cabo un estudio de esta reacción en distintas mezclas agua-codisolvente orgánico variando tanto la proporción de codisolvente como la temperatura. En ninguno de los casos estudiados pudo explicarse la reactividad sobre la base de factores electrostáticos o asociación de los reactivos con los contraiones presentes en el medio de reacción. Se encontraron, no obstante, ciertas correlaciones entre las constantes de velocidad y algunos parámetros del disolvente, concretamente parámetros de polaridad. Dichas correlaciones mostraron que aunque la influencia de la polaridad del medio era importante a la hora de determinar la reactividad, debía existir otro factor específico para cada disolvente. Dicho efecto específico parecía estar relacionado con la distinta forma de interacción del disolvente orgánico con el agua.

2.3.- REACCION FERROCIANURO POTASICO-PEROXIDISULFATO POTASICO

Los primeros estudios llevados a cabo sobre la oxidación del ferrocianuro con peroxidisulfato fueron realizados por Hollutta y Hermann, (83). De acuerdo con sus resultados, la ecuación estequiométrica del proceso puede formularse de la forma:



La cinética del proceso es de orden dos y presenta un

efecto salino positivo, de acuerdo con la relación de Brönsted-Debye.

Chlebeck y Lister, (84), primero y Kershaw y Prue, (85), posteriormente, confirmaron estos resultados. Das y Basu, (86), realizaron un estudio sobre la influencia del pH en la cinética de esta reacción, encontrando que la velocidad de la reacción disminuía al aumentar el pH en un intervalo de 8,2-11,6 y tendía a un valor constante por encima de 10,8.

Por otra parte, Kershaw y Prue, (85), estudiaron la influencia del pH en medios ácidos, comprobando que no hay variación de la velocidad de reacción con el pH si éste es superior a tres. En el intervalo de pH 2-3, se produce una disminución de la velocidad de reacción al aumentar la acidez del medio. Según los autores, ello es debido a la protonación del ferrocianuro.

En cuanto a los efectos salinos sobre esta reacción, Hollutta y Hermann, ya detectaron la influencia de tales efectos y cualitativamente la explicaron basándose en la ecuación de Brönsted-Debye. Sin embargo los resultados experimentales no se adaptan a dicha ecuación al menos de una forma cuantitativa, pues la experiencia demuestra que existe un efecto específico por parte de los cationes, que sigue la secuencia α . En disoluciones diluidas no se conoce un efecto específico de aniones.

Otra interpretación de los efectos salinos en esta reacción ha sido hecha basandose en la hipótesis de Olson y Simonson, (87), que hace hincapié en la influencia de los

fenómenos de asociación sobre la velocidad de reacción.

Así Chlebeck y Lister, (84), (88), (89), determinaron el grado de asociación de los cationes con los reactivos, utilizando como sales de fondo sales de iones alcalinos. De acuerdo con los resultados, el proceso más significativo se daría entre las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{M}^{3-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8\text{M}^-$ para el caso en que el catión fuera K^+ , Rb^+ y Cs^+ y en el caso de ser $\text{M}^+ = \text{Na}^+$ y Li^+ el proceso más significativo se daría entre las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{M}^{3-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Con posterioridad Jackman y Lister, (90), (91), realizaron un estudio análogo sobre la influencia de cationes alcalinotérreos. De acuerdo con estos autores, la reacción más importante se daría entre las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{M}^{2-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, resultado sorprendente, pues no resulta fácilmente explicable por qué no es más significativo el proceso entre las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{M}^{2-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8\text{M}$, que sería lo esperado según el resultado obtenido con los iones alcalinos. Más sorprendente aún resulta teniendo en cuenta los trabajos de Kershaw y Prue, (85); de acuerdo con estos autores, la velocidad de reacción en presencia de Mg^{2+} es inferior a la correspondiente al Cs^+ y no muy diferente de la que se obtiene en presencia de Rb^+ . Sin duda este hecho no es explicable sólo en base a la idea de que el fenómeno de asociación iónica es el único o principal condicionante de la velocidad del proceso. Parece claro que otro factor debe influir en el efecto específico de los cationes, siendo este factor tal que opere en sentido contrario al de asociación iónica.

Una posible explicación de estos hechos podría ser como sugieren Kershaw y Prue la hidrólisis de los cationes. Esta hidrólisis produciría un aumento de acidez del medio ocasionando una disminución de la velocidad de reacción.

Los parámetros de activación de esta reacción han sido determinados por Holba y colaboradores,(92). De acuerdo con sus resultados la energía de activación depende de la concentración y naturaleza del electrolito de fondo y también de la temperatura.

Puede concluirse en lo referente al efecto salino de esta reacción, que ni los factores puramente coulombianos ni los de asociación iónica, pueden explicar los resultados experimentales observados.

Otro tipo de factores han sido también invocados para interpretar los efectos salinos. Cuando distintos iones se hallan presentes en disolución a concentraciones lo bastante elevadas para que se produzca la solapación de las zonas de influencia de los iones, en los puntos de solapación han de establecerse nuevas situaciones de compromiso, pudiéndose promover o destruir la estructura impuesta por los iones. Esta situación influirá en el estado de solvatación de dichos iones, lo que implica una influencia en el estado energético de los mismos, y, por consiguiente, en sus factores de actividad. De acuerdo con Pitzer, (93), esta contribución dependería del carácter de los reactivos y de los fondos. Al hablar de efectos estructurales, hemos de puntualizar, que tan solo nos hemos referido a los reactivos, pero no al complejo activado. La causa de ello es que este

tipo de factores no debe influir en el estado termodinámico de éste último, (94). En efecto una influencia de tipo estructural se dará únicamente cuando las moléculas de agua se acomoden adecuadamente en torno al ion en cuestión. En el caso del complejo activado, esta acomodación no es probable que se de, pues el tiempo de reorganización de las moléculas de agua en torno al ion es del orden de 10^{-12} ó 10^{-13} segundos, en tanto que la vida media del complejo activado es del orden de 10^{-15} segundos, esto es, el complejo activado deja de existir mucho antes de que pueda darse influencia estructural.

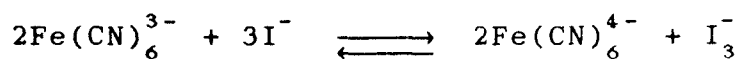
Burgess, (82), con el fin de analizar el efecto de la estructura del medio sobre la reactividad, estudió esta reacción en mezclas terbutanol-agua y acetonitrilo-agua, de nuevo ambos codisolventes elegidos por su distinta forma de interaccionar con el agua. En el caso del terbutanol-agua se produce un aumento de la constante de velocidad con la fracción molar de codisolvente orgánico, mientras que la velocidad de oxidación en el caso del acetonitrilo-agua, es insensible a la composición del codisolvente. Burgess, estudió además, la oxidación de ioduros y complejos de Fe(II) con peroxidisulfato, observando que existía una relación entre el producto de las cargas de los reactivos y la velocidad de oxidación: mientras menor era el producto de las cargas de los reactivos, mayor era el descenso de la velocidad de oxidación al aumentar la proporción de disolvente orgánico. Sin embargo, las variaciones no reflejaban el efecto de los disolventes sobre la estructura

del agua.

En trabajos anteriores del Departamento, (94), (4), ya se inició el estudio de esta reacción en mezclas agua-codisolvente orgánico. Se trabajó a una sola proporción de codisolvente manteniendo la misma constante dieléctrica en todos los casos. Asimismo se determinaron las constantes de asociación de los reactivos con los contraiones en todas las mezclas utilizadas. al igual que en el estudio del efecto salino, el fenómeno de asociación iónica no parecía ser el factor determinante de la reactividad. Tampoco la distinta forma de interacción agua-codisolvente orgánico permitió una explicación cualitativa de los resultados experimentales.

2.4.- REACCION IODURO POTASICO-FERRICIANURO POTASICO

El primer estudio de la oxidación del I^- con $Fe(CN)_6^{3-}$ se debe a Donnan, (95). Posteriormente, Just y Wagner, (96), (97), ampliaron el estudio de esta reacción, quedando establecida la estequiometría del proceso:



El proceso es reversible y la posición de equilibrio depende de la concentración y naturaleza de los electrolitos

presentes en el medio.

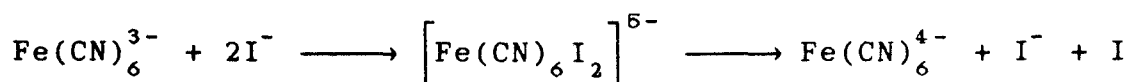
Estudios posteriores fueron llevados a cabo por La Mer y Sandved, (98), quienes encontraron que en ausencia de fondos, la constante aparente de equilibrio aumenta un 35% cuando la concentración de yoduro crece de 0,15 a 0,20M. Sin embargo, para un aumento de reactivo análogo, en presencia de KCl 1M, la variación de la constante de equilibrio es sólo del 2%. De acuerdo con los autores, la principal conclusión que puede sacarse de este resultado es un fallo de la teoría de la influencia de la fuerza iónica en la constante de equilibrio, para iones de alta valencia. Estos estudios sobre los efectos de las sales en el equilibrio anterior fueron ampliados por La Mer y Friedman, (99), quienes determinaron el efecto específico que ejercen sobre el equilibrio tanto los aniones como los cationes. Dichos resultados concordaban con los obtenidos por Friedman y Anderson, (100).

El efecto de la acidez del medio sobre la reacción fue estudiado por La Mer y Sandved y confirmado posteriormente por Basu y Das, (101). Se encontró que la constante de equilibrio dependía del pH, sólo cuando éste excedía el valor de 6,7 ó estaba por debajo de 3,7.

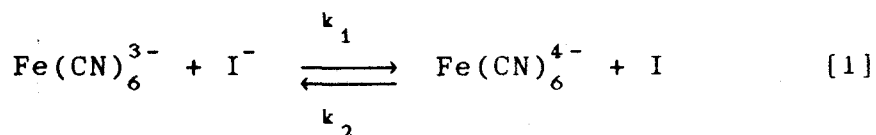
Los resultados sobre la cinética de esta reacción de Just, (96), y Wagner, (97), ponen de relieve que la reacción es de orden global tres, de segundo orden con respecto a la concentración de yoduro y de primer orden con respecto a la concentración de oxidante. A bajas concentraciones de yoduro, el orden de reacción con respecto a este reactivo desciende al valor uno, (102).

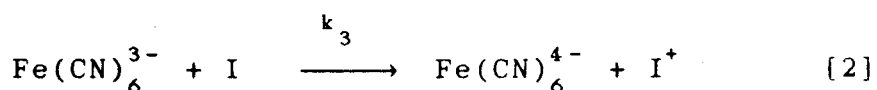
Estos resultados han sido confirmados posteriormente por Indelli y colaboradores, (46), (47), quienes sugieren un mecanismo algo diferente al propuesto por Wagner y Sanved. En efecto, de acuerdo con estos últimos, se admite la existencia como intermediato de un ion I_2^- , para explicar el orden dos con respecto al ioduro, pero sin aportar evidencia alguna sobre su existencia.

Por su parte Indelli considera que el complejo activado contiene dos iones ioduro, basandose en la idea de que una coordinación ocho es más estable que un número de coordinación siete. El orden uno con respecto al ioduro, que se observa a bajas concentraciones de este reactivo, es interpretado por Indelli como consecuencia de que a dichas concentraciones más bajas el equilibrio entre reactivos y complejo activado favorecería una coordinación siete por razones entrópicas. Cuando el complejo activado contiene dos ioduros, se disocia produciendo un ion ioduro y un átomo de iodo:



Krishna y Sing, (103), posteriormente proponen un mecanismo distinto para esta reacción. El mecanismo que propusieron puede esquematizarse de la siguiente forma:





Se sugiere, pues un intermediato I^+ que, de acuerdo con los autores, tiene una existencia bien establecida en disoluciones fuertemente ácidas, y que podría existir, aunque a muy baja concentración, en disoluciones de moderada acidez, como las empleadas por ellos en sus experiencias. Estos autores no aportan, desde luego, ninguna prueba concluyente de la existencia de este ion en disolución.

Por otra parte, la justificación del orden dos con respecto al reductor, requiere algunas consideraciones sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a los distintos pasos del mecanismo propuesto. Así k_2 y k_3 deben ser del mismo orden de magnitud, pues si $k_3 \gg k_2$ la reversibilidad del paso primero desaparecería, al ser el paso segundo muy rápido en relación con el paso inverso de [1], lo que significaría un orden uno con respecto al reductor. Si por el contrario $k_2 \gg k_3$ el estado estacionario se establecería sólo al final de la reacción.

Majid y Howlett, (104), indican respecto a la cuestión anterior que en los estudios sobre el orden de reacción para procesos en que participan iones de alta carga, como sucede en la reacción que nos ocupa, se presentan dificultades

derivadas del hecho de que la velocidad de reacción no sólo depende de la concentración de los reactivos sino que, además, está influida por factores tales como la fuerza iónica o la presencia de otras sustancias en el medio de reacción. En concreto estos autores, concluyen, como la mayoría de los autores, que la reacción es de primer orden con respecto al oxidante y de orden muy próximo a dos con respecto al ioduro.

Los estudios sobre los efectos salinos, iniciados por Just, (96) y Friedman y Anderson, (100), fueron tratados posteriormente por Indelli, quien además de confirmar los resultados anteriores, destacó el efecto de los cationes de valencia superior a uno. Dicho autor encontró que, a concentración equivalente, el efecto de los cationes sobre la velocidad de reacción es tanto más marcado cuanto mayor es la valencia del mismo. Los efectos salinos, de acuerdo con Indelli, no son correlacionables con la fuerza iónica total, mas bien parecen depender de la concentración de los cationes presentes en el medio, esto es, parece que opera un factor Olson-Simonson sobre esta cinética. Dicho efecto es consecuencia de una asociación parcial de los reactivos con los cationes, que se introducen en el medio como constituyentes de las sales de fondo o como contraiones de los reactivos. Estos pares iónicos ejercen entre sí fuerzas repulsivas menores que las existentes entre los reactivos que no están asociados a los cationes y, por tanto, es de esperar que reaccionen a velocidad superior. Cuanto más alta sea la carga de los cationes es de esperar que sea mayor la

proporción de reactivos que se asocia con ellos y, según eso, resulta explicable que la velocidad del proceso sea mayor en presencia de iones de alta carga. Sin embargo esta hipótesis no explica el efecto específico de los aniones.

Posteriormente Pelmutter-Hayman y Stein, (76), han señalado, que los efectos específicos que ejercen algunos cationes en la cinética de ciertas reacciones se deben a las modificaciones que dichos cationes ejercen sobre la hidratación de los reactivos. Dichas modificaciones están probablemente condicionadas por el carácter hidrófilo o hidrófobo de los fondos.

En un estudio de los efectos salinos en esta reacción llevado a cabo en nuestro Departamento, (35), se analizaron los resultados experimentales en función de los efectos estructurales y deshidratantes de los fondos y de la existencia de asociación iónica reactivos-contrainones. Dicho análisis mostró la necesidad de invocar al menos dos de los factores mencionados, con el fin de explicar las secuencias de reactividad observadas.

En cuanto al efecto que el cambio de constante dieléctrica tiene sobre la reacción de oxidación del ioduro con ferricianuro, Krishna, (105), y Majid, (106), han hecho un estudio de esta reacción en mezclas agua-disolvente orgánico, utilizando como codisolvente acetona y etanol. Estos autores observan, como era de esperar teniendo en cuenta que en la reacción participan iones de signo contrario, que la velocidad de reacción disminuye cuando baja la constante dieléctrica del medio. Sin embargo, los

resultados que obtienen no se pueden explicar en el contexto de una teoría puramente electrostática, lo que pone de relieve la importancia de otros factores distintos de los electrostáticos, sobre la cinética de esta reacción.

En este sentido, en nuestro Departamento, (35), se llevó a cabo un estudio de esta reacción en mezclas isodieléctricas agua-codisolvente. En dicho estudio se comprobó que ni la teoría electrostática, ni el grado de asociación iónica eran suficientes para explicar las secuencias obtenidas, por lo que ambos factores se descartaron como determinantes del comportamiento cinético. Sí parecía no obstante, existir una relación entre las modificaciones que los codisolventes provocan en la estructura del agua, y la reactividad. Así, el efecto de los no electrolitos sería similar al de los electrolitos, añadiendo naturalmente el efecto derivado de las cargas iónicas.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Medidas cinéticas

3.2.- Medidas de solubilidad

3.1.- MEDIDAS CINETICAS

3.1.1.- TECNICA

Entre los numerosos métodos descritos en la bibliografía para el seguimiento de las reacciones en estudio, hemos usado el método espectrofotométrico. Este método está basado en la medida de la absorbancia de la disolución, a la longitud de onda adecuada, bien de uno de los reactivos o de uno de los productos obtenidos en la reacción.

Para obtener las medidas, hemos utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer 554. Se utilizó un doble

sistema de termostatación de la cubeta, usada directamente como cámara de reacción, y del compartimento donde va introducida dicha cubeta. Con este fin se empleó un sistema de gomas acopladas a un termostato Julabo U3. De esta manera, la temperatura quedaba fijada en $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

En todos los casos se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer a las longitudes de onda a la cual fueron seguidas las reacciones.

3.1.2.- REACTIVOS Y CONCENTRACIONES

Los reactivos empleados fueron, en todos los casos, Merck p.a. Los disolventes utilizados han sido: metanol, terbutanol, glicerina, etilenglicol, sacarosa y glucosa.

Las concentraciones de reactivos, para las distintas reacciones han sido las siguientes:

a) Reacción sulfito-ferricianuro

Concentración de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Concentración de Na_2SO_3 : $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Concentración de Na_2AEDT : $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

pH : 9

El ferricianuro sódico utilizado en la cinética se obtuvo por cambio iónico de la correspondiente sal potásica, haciendo pasar una disolución concentrada de ferricianuro potásico por una columna que contenía una resina de intercambio de cationes fuertemente ácida "Lawatit S 100

(catiónica)".

Para evitar la oxidación del sulfito durante las experiencias, todas las disoluciones empleadas fueron desoxigenadas mediante el burbujeo de nitrógeno.

El pH se ajustó a un valor de 9 en todas las experiencias, para asegurar que todo el sulfito presente estuviera en la forma aniónica SO_3^{2-} .

b) Reacción ioduro-peroxidisulfato

Concentración de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: $2 \cdot 10^{-4}$ M

Concentración de KI : $1 \cdot 10^{-1}$ M

Concentración de K_2AEDT : $5 \cdot 10^{-4}$ M

c) Reacción ioduro-ferricianuro

Concentración de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: $8 \cdot 10^{-4}$ M

Concentración de KI : $4 \cdot 10^{-1}$ M

Concentración de K_2AEDT : $5 \cdot 10^{-4}$ M

El gran exceso de ioduro utilizado en estas dos reacciones tiene un doble objetivo:

1) Evitar pérdidas por evaporación del iodo formado durante la reacción. El ioduro en exceso se unirá al iodo liberado para formar I_3^- .

2) Trabajar a concentración de ioduro prácticamente constante, con lo cual la cinética puede considerarse de pseudoprimer orden.

d) Reacción ferrocianuro-peroxidisulfato

Concentración de $K_4Fe(CN)_6$: $3 \cdot 10^{-2} M$
Concentración de $K_2S_2O_8$: $7,5 \cdot 10^{-4} M$
Concentración de K_2AEDT : $5 \cdot 10^{-4} M$

La presencia de K_2AEDT en el medio, en todos los casos, tiene como fin eliminar trazas de iones metálicos que podrían actuar como catalizadores activos.

Las constantes dieléctricas macroscópicas, a las cuales hemos trabajado, han sido las siguientes: 76, 74, 70, 66, 64 y 60 para todas las mezclas excepto en el caso de la mezcla terbutanol-agua, en la que para la reacción sulfito-ferricianuro se trabajó además a constantes dieléctricas 56 y 50. Las proporciones necesarias de codisolvente orgánico para conseguir las constantes dieléctricas mencionadas, a $25^\circ C$, fueron tomadas de las referencias, (107), (108), (109), (110) y (111).

La determinación de los parámetros de activación se hizo en medios de isocomposición es decir, manteniendo la proporción de codisolvente constante y variando la temperatura. Las temperaturas a las que se han realizado las experiencias han sido: 20, 25, 30, 35 y $40^\circ C$.

3.1.3.- DETERMINACION DE CONSTANTES DE VELOCIDAD

El cálculo de las constantes de velocidad de las reacciones, se ha obtenido a partir de las medidas de absorbancia:

a) Reaccion sulfito-ferricianuro

Para seguir la cinética de esta reacción, se midió la absorbancia del ferricianuro sin reaccionar, a 420nm, longitud de onda a la que presenta un máximo.

La ecuación de velocidad para esta reacción es:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k' [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] (\text{SO}_3^{2-}) \quad [1]$$

Como la concentración de sulfito utilizado está en exceso, podemos suponer que permanece constante a lo largo de toda la reacción, por lo cual la ecuación anterior podemos expresarla:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \quad [2]$$

donde $k = k' [\text{SO}_3^{2-}]$

Integrando esta ecuación tendremos:

$$-\ln [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \Big|_0^t = k t \quad [3]$$

Llamando "a" a la concentración inicial de ferricianuro, y "x" a la que ha reaccionado en un tiempo t, tendremos:

$$-\ln \frac{a-x}{a} = k t \quad [4]$$

Para calcular el valor de la constante k , hemos utilizado el método de Guggenheim, (112), aplicable a reacciones de primer orden cuando no se conoce el valor final de la concentración o de la propiedad física que se haya utilizado para el seguimiento de la reacción. Según esto tendremos:

$$A_o = \varepsilon a$$

$$A_t = \varepsilon (a - x)$$

$$A_\infty = 0$$

Siendo " A_o ", " A_t " y " A_∞ " las absorbancias iniciales, en el tiempo t y al final de la reacción, respectivamente y ε el coeficiente de extinción molar del ferricianuro

$$A_o - A_\infty = \varepsilon a$$

$$A_t - A_\infty = \varepsilon (a - x)$$

Con lo cual, la expresión, [4], quedaría

$$-\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_o - A_\infty} = k t \quad [5]$$

O bien:

$$\frac{A_t - A_\infty}{A_o - A_\infty} = \exp(-kt) \quad [6]$$

Si los tiempos de medida seleccionados son t_1, t_2, \dots y $t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots$, donde τ es un incremento constante de tiempo, tendríamos:

$$A_1 - A_\infty = (A_o - A_\infty) \exp(-kt_1)$$

$$A'_1 - A_\infty = (A_o - A_\infty) \exp[-k(t_1 + \tau)]$$

lo mismo ocurriría para t_2 y $t_2 + \tau$. Restando miembro a miembro las dos expresiones resultantes:

$$A_1 - A'_1 = (A_o - A_\infty) \exp(-kt_1) [1 - \exp(-k\tau)]$$

$$\ln (A_1 - A'_1) = -kt_1 + \ln \left\{ (A_o - A_\infty) [1 - \exp(-k\tau)] \right\}$$

$$-\ln (A_1 - A'_1) = -kt_1 + \text{cte}$$

Al representar el logaritmo neperiano cambiado de signo de las diferencias de absorbancias indicadas frente al tiempo, obtendremos una recta cuya pendiente es la constante de velocidad de pseudoprimer orden.

Las representaciones gráficas de los datos

experimentales se han ajustado a este comportamiento. Las pendientes de estas rectas calculadas por el método de los mínimos cuadrados y divididas por la concentración de sulfito para obtener las constantes de velocidad de segundo orden, se encuentran recogidas en la tabla I.

b) Reacción ioduro-peroxidisulfato

El seguimiento de esta reacción se hizo midiendo la absorbancia a 400nm, longitud de onda a la cual absorbe el I_3^- . Dicho ión se va formando a expensas del iodo liberado y del ión ioduro, en exceso, existente en el medio.

Esta reacción, ya fue estudiada anteriormente en el Departamento, (2), y se creyó interesante completarla, realizando las experiencias en los medios etilenglicol-agua y glucosa-agua.

La ecuación de velocidad para esta reacción es

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k'(I^-)(S_2O_8^{2-})$$

Debido al gran exceso de ioduro utilizado en la preparación de las disoluciones, la concentración de éste se puede considerar prácticamente constante, quedando, por tanto, la ecuación anterior reducida a:

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k (S_2O_8^{2-})$$

donde $k = k'(I^-)$

Integrando esta ecuación tendremos:

$$-\ln(S_2O_8^{2-}) \Big|_0^t = k t$$

Si llamamos "a" a la concentración inicial de peroxidisulfato y "x" a la que ha reaccionado en un tiempo t:

$$-\ln \frac{a-x}{a} = k t$$

Aplicando el método de Guggenheim, como en el caso anterior, llegamos a la siguiente expresión, teniendo en cuenta que por cada mol de peroxidisulfato se origina un mol de iodo

$$-\ln (A_1 - A'_1) = k t + cte$$

Representando los logaritmos neperianos cambiados de signo, de las diferencias de absorbancias frente al tiempo, obtenemos una recta cuya pendiente nos dará el valor de las constantes de velocidad de pseudoprimer orden.

En la tabla II, se encuentran recogidos los valores de las constantes de velocidad de segundo orden de esta reacción en los dos medios estudiados.

c) Reaccion ferrocianuro-peroxidisulfato

Esta reacción se ha estudiado, midiendo la absorbancia, a 420nm, del ferricianuro que se va obteniendo como producto de reacción.

Su ecuación de velocidad, viene dada por:

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[Fe(CN)_6^{4-}]}{dt} = k' [Fe(CN)_6^{4-}] (S_2O_8^{2-})$$

Como el ferrocianuro está en exceso, su concentración se puede considerar prácticamente constante a lo largo de la reacción, por lo cual la ecuación quedaría

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k (S_2O_8^{2-})$$

siendo $k = k' [Fe(CN)_6^{4-}]$

Integrando la ecuación:

$$-\ln (S_2O_8^{2-}) \Big|_0^t = k t$$

Llamando "a" a la concentración inicial de peroxidisulfato, "x" a la que ha reaccionado en el tiempo t y teniendo en cuenta que, por cada mol de peroxidisulfato se obtienen dos moles de ferricianuro, la expresión anterior podríamos expresarla de la forma siguiente:

$$- \ln \frac{a-x}{a} = \frac{k}{2} t$$

Como en este caso es posible conocer las absorbancias al principio y al final de la reacción, hemos calculado la constante de velocidad, directamente a partir de las medidas de absorbancias. La ecuación anterior puede expresarse:

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = \frac{k}{2} t$$

$$- \ln (A_{\infty} - A_t) = \frac{k}{2} t + \text{cte}$$

Representando los logaritmos neperianos cambiados de signo frente al tiempo y multiplicando por dos obtendremos el valor de la constante de pseudoprimer orden. En la tabla III se encuentran recogidos los valores de las constantes de segundo orden, de esta reacción. En el disolvente metanol-agua sólo se pudo trabajar hasta constante dieléctrica 66, debido a problemas de solubilidad del ferrocianuro potásico en este disolvente.

d) Reaccion ferricianuro-ioduro

En este caso la absorbancia medida, se debe a la absorción de luz por parte del ferricianuro que no ha reaccionado en el instante de la medida y a la del complejo I_3^- que se va produciendo al reaccionar el iodo obtenido con el ioduro que queda en el medio sin reaccionar. Las medidas de la absorbancia se hicieron a 400nm, longitud de onda a la cual absorben tanto el complejo I_3^- como el ferricianuro.

La ecuación de velocidad de este equilibrio viene dada por:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k' [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] (\text{I}^-)^2$$

Como en los casos anteriores, trabajamos en condiciones de pseudoprimer orden, por tanto la ecuación anterior quedará reducida a:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$$

donde $k = k' (\text{I}^-)^2$

Teniendo "a" y "x" los mismos significados que en los casos anteriores e integrando, llegamos a la siguiente expresión:

$$\ln (a-x) = -k t + cte$$

El valor de "x", concentración de ferricianuro que ha reaccionado en cada tiempo t, se obtiene a partir de la expresión:

$$A_{total} = \epsilon (a-x) + \epsilon' \frac{x}{2}, \text{ de donde}$$

$$x = \frac{2(A_{total} - A_{inicial})}{\epsilon' - 2\epsilon}$$

Siendo $A_{inicial}$, la absorbancia medida inicialmente en cada experiencia, A_{total} la absorbancia medida en cada tiempo, ϵ y ϵ' los coeficientes de extinción molar del complejo I_3^- y del ferricianuro, respectivamente.

La pendiente de la recta obtenida al representar $\ln(a-x)$ frente al tiempo nos da la constante de velocidad buscada. En la tabla IV se dan los valores de las constantes de tercer orden de esta reacción.

TABLA 1.- REACCION SULFITO SODICO-FERRICIANURO SODICO

Constantes de velocidad observadas (k), constantes dieléctricas (D) y energías de activación (E_A), en agua y en las mezclas agua-codisolvente

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

D	$10^3 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
78,5	11,7	16,8	24,0	34,2	45,9	52,4 ± 1,9
76	8,37	12,5	17,8	26,0	35,5	55,1 ± 2,1
74	6,33	9,33	13,7	19,9	26,9	55,6 ± 2,6
70	4,00	6,17	9,10	13,7	19,2	59,7 ± 2,1
66	2,79	4,30	6,65	10,0	14,2	62,4 ± 2,3
64	2,43	3,89	5,82	8,74	12,8	62,7 ± 2,0
60	1,71	2,88	4,54	6,98	11,1	70,3 ± 2,5

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

D	$10^3 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	10,6	15,8	22,5	32,0	44,9	54,7 ± 1,2
74	10,0	14,8	21,5	31,3	45,1	57,0 ± 1,1
70	9,42	13,7	20,6	29,7	42,5	57,6 ± 1,5
66	9,48	14,1	20,9	30,3	43,4	58,0 ± 0,6
64	9,79	14,4	21,4	32,0	45,7	58,9 ± 1,6
60	12,1	17,7	26,7	39,4	57,5	59,7 ± 1,8
56	14,5	22,0	34,3	49,7	77,1	63,2 ± 2,8
50	21,9	34,6	53,2	81,9	121	65,0 ± 1,0

TABLA 1.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

D	$10^3 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	8,52	12,3	17,6	25,8	35,5	54,7 ± 1,8
74	6,34	9,40	13,8	19,4	28,0	56,2 ± 1,1
70	3,40	5,02	7,42	11,1	16,0	59,2 ± 1,7
66	1,70	2,63	3,95	5,94	8,77	62,2 ± 0,7
64	1,27	1,92	2,91	4,45	6,59	62,8 ± 3,0
60	0,845	1,30	1,99	3,11	4,58	64,6 ± 1,8

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

D	$10^3 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	10,4	18,8	20,8	29,1	39,5	50,9 ± 0,6
74	8,46	12,1	17,6	24,8	34,5	53,6 ± 0,9
70	5,86	8,69	12,2	17,9	24,6	54,6 ± 1,2
66	4,25	6,33	9,12	13,4	19,2	57,2 ± 1,2
64	3,40	5,13	7,51	11,1	15,9	58,5 ± 0,6
60	2,74	4,39	6,68	9,91	14,9	63,8 ± 1,9

TABLA 1.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$10^3 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	12,0	17,6	25,5	37,3	50,8	55,3 ± 2,0
74	12,5	18,9	28,0	40,5	58,8	58,8 ± 0,8
70	13,4	21,8	32,9	48,9	58,8	63,7 ± 2,5
66	11,5	19,5	31,5	50,3	77,8	72,6 ± 1,7
64	10,4	18,4	30,3	51,5	84,3	79,4 ± 1,8
60	8,66	16,4	29,0	53,2	92,8	90,0 ± 1,7

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

D	$10^3 k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	12,7	17,8	24,4	32,6	43,4	46,7 ± 1,2
74	13,6	18,5	24,6	33,2	44,3	44,9 ± 1,3
70	11,7	17,0	23,6	34,3	47,3	53,2 ± 2,0
66	10,3	15,4	23,0	35,0	50,0	60,5 ± 1,8
64	9,47	14,8	23,2	35,7	52,3	66,4 ± 2,3
60	7,98	13,3	22,8	36,9	57,2	75,4 ± 2,3

TABLA II.- REACCION IODURO POTASICO-PEROXIDISULFATO POTASICO

Constantes de velocidad observadas (k), constantes dieléctricas (D) y energías de activación (E_A), en las mezclas etilenglicol-agua y glucosa-agua.

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

D	$10^3 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	2,54	3,64	5,02	6,87	9,32	49,2 ± 0,9
74	2,23	3,11	4,34	5,84	7,91	48,1 ± 0,8
70	1,61	2,28	3,10	4,30	5,87	49,2 ± 1,1
66	1,05	1,50	2,11	2,90	4,07	51,3 ± 1,1
64	0,88	1,30	1,83	2,62	3,72	54,4 ± 1,6
60	0,75	1,11	1,65	2,41	3,39	57,5 ± 1,0

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$10^3 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	3,46	4,93	6,87	9,34	12,7	49,2 ± 0,9
74	3,72	5,27	7,36	10,3	14,3	51,1 ± 1,1
70	4,55	6,45	8,97	12,2	17,1	50,0 ± 1,3
66	5,41	7,53	10,5	14,5	19,2	48,5 ± 1,0
64	5,76	8,02	11,2	15,3	20,9	48,9 ± 0,8
60	6,06	8,66	12,3	17,0	23,4	51,3 ± 0,8

TABLA III.- REACCION FERROCIANURO-PEROXIDISULFATO POTASICO

Constantes de velocidad observadas (k),
 constantes dieléctricas (D) y energías de
 activación (E_A), en agua y en las mezclas
 agua-codisolvente

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

D	$10^2 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
78,5	3,90	5,15	6,95	8,90	11,7	41,7 ± 1,4
76	5,15	6,62	8,60	11,1	14,4	39,2 ± 1,7
74	6,28	8,17	10,4	13,4	17,0	37,7 ± 0,7
70	9,48	11,8	14,7	18,7	22,7	33,5 ± 1,4
66	15,3	19,5	24,2	29,5	35,7	32,1 ± 1,4

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

D	$10^2 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	4,38	5,99	8,08	10,9	14,5	45,6 ± 0,5
74	4,90	6,67	9,01	12,2	15,9	44,8 ± 1,3
70	6,85	9,28	12,2	16,0	20,6	41,8 ± 1,0
66	9,22	12,0	14,9	19,1	23,8	36,0 ± 1,3
64	10,6	13,7	17,7	22,9	30,1	39,5 ± 2,1
60	13,3	17,0	22,3	29,0	37,7	39,8 ± 1,8

TABLA III.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

D	$10^2 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	3,94	5,45	7,34	9,99	13,7	47,0 ± 1,6
74	3,06	4,54	6,11	8,50	11,5	49,7 ± 2,8
70	2,02	3,17	4,82	7,07	10,4	61,9 ± 1,7
66	1,35	2,14	3,14	4,90	7,46	64,5 ± 3,1
64	1,13	1,76	2,67	3,91	6,61	60,9 ± 2,1
60	.998	1,62	2,46	3,76	5,46	64,5 ± 2,6

DISOLVENTE : GLICEROL-AGUA

D	$10^2 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	3,47	4,81	6,80	9,58	13,1	50,9 ± 1,7
74	1,94	3,07	4,82	7,30	10,6	64,7 ± 2,3
70	0,972	1,50	2,29	3,56	5,13	63,7 ± 1,8
66	0,910	1,40	2,12	3,21	4,61	62,0 ± 1,3
64	0,778	1,18	1,81	2,70	3,79	60,7 ± 2,3
60	0,678	1.07	1,63	2,34	3,45	61,4 ± 2,7

TABLA III: (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$10^2 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	3,87	5,37	7,37	10,0	13,6	47,7 ± 0,8
74	4,12	5,52	7,68	10,3	14,4	47,5 ± 2,8
70	4,38	6,07	8,33	11,8	16,5	50,3 ± 2,8
66	4,10	5,75	7,80	10,6	14,2	47,8 ± 1,4
64	3,57	5,07	7,03	9,83	13,1	49,6 ± 1,4
60	2,38	3,63	5,67	8,30	11,5	60,4 ± 3,8

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

D	$10^2 \cdot k / M^{-1} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	4,08	5,97	8,71	12,3	18,3	56,6 ± 2,4
74	4,49	6,50	9,68	13,6	19,3	55,6 ± 1,6
70	2,97	4,51	7,02	11,1	17,1	67,3 ± 2,6
66	2,11	3,03	4,02	5,48	7,59	47,9 ± 2,6
64	1,56	2,22	3,07	4,29	5,65	49,2 ± 1,8
60	0,968	1,27	1,74	2,36	3,17	45,4 ± 2,8

TABLA IV.- REACCION IODURO POTASICO-FERRICIANURO POTASICO

Constantes de velocidad observadas (k), constantes dieléctricas (D) y energías de activación (E_A), en agua y en las mezclas agua-codisolvente

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

D	$10^4 \cdot k / M^{-2} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
78,5	5,56	6,82	8,49	10,5	12,6	31,3 ± 1,1
76	4,14	5,15	6,54	8,24	10,4	35,1 ± 1,6
74	3,03	3,77	4,84	6,10	7,68	35,6 ± 1,7
70	2,05	2,89	4,05	5,57	7,60	49,8 ± 0,4
66	1,39	2,12	3,13	4,41	6,74	59,3 ± 3,3
64	0,989	1,55	2,48	3,77	5,69	66,7 ± 1,3
60	0,818	1,29	2,01	3,13	4,71	66,7 ± 0,6

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

D	$10^4 \cdot k / M^{-2} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	4,45	5,82	7,19	9,31	11,3	35,4 ± 2,2
74	4,26	5,65	7,09	8,78	11,1	35,8 ± 2,1
70	3,81	4,81	6,10	7,46	9,29	33,7 ± 1,0
66	3,67	4,79	6,13	7,48	9,40	35,4 ± 1,5
64	4,29	5,32	6,53	7,97	9,81	31,2 ± 0,8
60	5,13	6,39	7,82	9,48	11,8	30,8 ± 1,1

TABLA IV.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

D	$10^4 \cdot k / M^{-2} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	35°C	
76	4,05	5,31	6,89	8,90	11,4	39,3 ± 0,5
74	3,45	4,49	5,96	7,78	10,1	41,0 ± 1,1
70	2,25	3,08	4,12	5,35	7,21	43,8 ± 1,6
66	1,44	1,98	2,72	3,60	4,88	46,1 ± 1,0
64	1,26	1,68	2,23	3,01	3,93	43,4 ± 1,4
60	0,802	1,12	1,53	2,01	2,65	45,3 ± 1,6

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

D	$10^4 \cdot k / M^{-2} s^{-1}$					$E_A / KJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	5,01	6,32	7,85	9,87	12,2	33,7 ± 0,7
74	4,43	5,71	7,20	9,16	11,4	35,8 ± 0,7
70	3,97	5,16	6,50	8,22	10,5	36,5 ± 1,0
66	3,29	4,31	5,69	7,43	9,58	40,8 ± 0,8
64	2,96	3,97	5,21	6,60	8,60	40,2 ± 1,5
60	2,52	3,42	4,54	6,08	8,06	44,1 ± 0,9

TABLA IV.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$10^4 \cdot k / M^{-2} s^{-1}$					$E_A / kJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	6,93	8,59	10,6	13,0	15,6	31,0 ± 0,9
74	7,89	9,85	11,8	14,5	17,4	30,0 ± 1,2
70	9,37	11,8	14,6	18,2	23,1	34,0 ± 1,7
66	10,4	13,4	17,3	21,9	28,5	38,0 ± 1,8
64	11,6	15,3	19,8	26,7	34,0	41,2 ± 1,8
60	12,8	17,1	23,4	31,7	40,8	44,7 ± 1,7

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

D	$10^4 \cdot k / M^{-2} s^{-1}$					$E_A / kJmol^{-1}$
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	
76	6,30	7,66	9,37	11,2	13,5	28,8 ± 0,8
74	6,89	8,46	10,2	12,6	14,7	29,2 ± 1,7
70	7,48	9,47	11,9	14,6	18,1	33,5 ± 0,5
66	8,17	10,5	13,6	16,9	20,7	35,4 ± 1,8
64	8,44	11,3	15,2	20,7	26,2	43,7 ± 2,1
60	11,0	14,8	19,6	25,9	33,7	42,5 ± 0,4

3.1.4.- CALCULO DE ENERGIA DE ACTIVACION Y OTROS PARAMETROS CINETICOS

La energía de activación, la hemos calculado utilizando la expresión de van't Hoff y Arrhenius que relaciona la constante de velocidad con la temperatura:

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

Al tomar logaritmo en la expresión anterior obtenemos la ecuación de una recta:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Al representar los logaritmos neperianos de $\ln k$ frente a $1/RT$, dará una recta cuya pendiente es la energía de activación cambiada de signo, y la ordenada en el origen el logaritmo neperiano del factor de frecuencia. Estos datos se encuentran recogidos en las tablas II a IV.

Los valores de la energía libre de activación se han obtenido a partir de la expresión que relaciona dicha magnitud con la constante de velocidad:

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp (-\Delta G^\# /RT)$$

donde K_B es la constante de Boltzman, h la constante de Planck, R la constante de los gases perfectos y ΔG^\ddagger la energía libre de activación.

Tomando logaritmo neperiano y despejando ΔG^\ddagger obtenemos:

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{K_B T}{h k}$$

fórmula que nos permite calcular ΔG^\ddagger , si se conocen las constantes de velocidad a las distintas temperaturas. Los valores de esta magnitud a 298 K se encuentran recogidos en las tablas V a VIII.

Una vez obtenidos los valores de energía libre de activación, la entropía de activación se puede calcular mediante la siguiente expresión:

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

Si sustituimos ΔH^\ddagger por $E_A - RT$, la expresión anterior queda:

$$\Delta G^\ddagger = E_A - RT - T\Delta S^\ddagger$$

despejando ΔS^\ddagger obtenemos:

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

fórmula que nos permite calcular ΔS^\ddagger . Dichos valores aparecen recogidos junto con los ΔH^\ddagger , obtenidos substrayendo RT a la energía de activación, a 298 K en las tablas V a VIII.

TABLA V.-REACCION SULFITO SODICO-FERRICIANURO SODICO

Valores de energía libre, entalpía y entropía de activación en mezclas agua-codisolvente a 298 K

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,000	83,15 ± 0,08	50,1 ± 2,1	-100 ± 7
0,033	83,89 ± 0,09	52,8 ± 2,3	-104 ± 8
0,060	84,60 ± 0,12	53,3 ± 2,7	-105 ± 9
0,112	85,65 ± 0,08	57,5 ± 2,3	-94 ± 7
0,169	86,51 ± 0,07	60,2 ± 2,5	-88 ± 8
0,200	86,78 ± 0,07	60,5 ± 2,2	-88 ± 7
0,260	87,52 ± 0,12	68,1 ± 2,6	-65 ± 9

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.007	83,32 ± 0,03	52,4 ± 1,3	-103 ± 4
0,013	83,45 ± 0,02	54,8 ± 0,9	-96 ± 3
0,025	83,61 ± 0,03	55,3 ± 1,4	-95 ± 5
0,040	83,57 ± 0,02	55,7 ± 0,7	-93 ± 2
0,047	83,49 ± 0,05	56,7 ± 1,5	-90 ± 5
0,062	82,97 ± 0,06	57,4 ± 1,7	-86 ± 6
0.079	82,44 ± 0,12	61,0 ± 2,7	-72 ± 9
0.107	81,36 ± 0,03	62,8 ± 1,2	-62 ± 4

TABLA V:.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,028	83,93 ± 0,06	52,4 ± 1,7	-106 ± 6
0,051	84,59 ± 0,03	53,9 ± 1,2	-103 ± 4
0,105	86,15 ± 0,49	56,9 ± 1,6	-98 ± 5
0,174	87,75 ± 0,02	60,0 ± 0,6	-93 ± 2
0,211	88,54 ± 0,06	60,5 ± 1,8	-94 ± 6
0,289	89,49 ± 0,06	62,4 ± 1,8	-81 ± 3

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,020	83,47 ± 0,02	48,6 ± 0,8	-117 ± 3
0,036	83,96 ± 0,02	51,3 ± 0,9	-109 ± 3
0,077	84,80 ± 0,08	52,3 ± 2,0	-109 ± 7
0,131	87,36 ± 0,03	54,9 ± 1,0	-109 ± 4
0,165	86,09 ± 0,02	56,2 ± 1,0	-100 ± 2
0,233	86,48 ± 0,07	61,6 ± 2,0	-84 ± 7

TABLA V.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,012	83,04 ± 0.08	53,0 ± 2,1	-101 ± 7
0,021	82,87 ± 0,02	56,5 ± 0,8	-88 ± 3
0,044	82,51 ± 0,12	61,4 ± 2,6	-71 ± 9
0,071	82,79 ± 0,06	70,4 ± 1,9	-42 ± 6
0,085	82,93 ± 0,06	77,2 ± 1,8	-19 ± 6
0,125	83,22 ± 0,05	87,9 ± 1,6	16 ± 5

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,006	83,01 ± 0,04	44,3 ± 1,4	-130 ± 5
0,012	82,92 ± 0,02	42,6 ± 1,0	-135 ± 3
0,025	83,13 ± 0,06	50,9 ± 1,9	-108 ± 6
0,041	83,37 ± 0,06	58,3 ± 1,9	-84 ± 6
0,051	83,47 ± 0,10	64,2 ± 2,5	-65 ± 8
0,074	83,70 ± 0,10	73,2 ± 2,6	-35 ± 8

TABLA VI.- REACCION IODURO POTASICO-PEROXIDISULFATO POTASICO

Valores de energía libre, entalpía libre y entropía de activación en mezclas agua-codisolvente a 298 K.

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,028	86,95 ± 0,03	46,9 ± 1,1	-134 ± 4
0,051	87,33 ± 0,02	45,7 ± 0,9	-139 ± 3
0,105	88,11 ± 0,03	46,8 ± 1,1	-139 ± 4
0,174	89,15 ± 0,02	49,0 ± 1,0	-135 ± 3
0,211	89,50 ± 0,04	52,1 ± 1,4	-126 ± 5
0,289	89,88 ± 0,03	55,2 ± 1,1	-116 ± 4

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,012	86,19 ± 0,03	47,0 ± 1,1	-132 ± 4
0,021	86,03 ± 0,02	48,8 ± 0,9	-125 ± 3
0,043	85,52 ± 0,03	47,7 ± 1,2	-127 ± 4
0,071	85,14 ± 0,03	46,2 ± 1,1	-131 ± 4
0,086	84,98 ± 0,01	46,6 ± 0,6	-129 ± 2
0,126	84,80 ± 0,02	49,0 ± 1,0	-120 ± 3

TABLA VII.- REACCION FERROCIANURO-PEROXIDISULFATO POTASICO

Valores de energía libre, entalpía libre y entropía de activación en mezclas agua-codisolvente a 298 K

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,000	80,38 ± 0,05	39,4 ± 1,5	-137 ± 5
0,030	79,75 ± 0,05	36,9 ± 1,5	-144 ± 5
0,060	79,23 ± 0,01	35,3 ± 0,6	-147 ± 2
0,112	78,31 ± 0,02	31,1 ± 1,4	-158 ± 4
0,169	77,08 ± 0,02	29,7 ± 1,4	-159 ± 5

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,007	80,00 ± 0,01	43,3 ± 0,4	-123 ± 2
0,013	79,74 ± 0,03	42,7 ± 1,1	-124 ± 4
0,025	78,92 ± 0,03	39,4 ± 1,1	-133 ± 4
0,040	78,29 ± 0,03	33,7 ± 1,3	-150 ± 4
0,047	77,94 ± 0,08	37,2 ± 2,0	-137 ± 7
0,062	77,42 ± 0,06	37,5 ± 1,7	-134 ± 6

TABLA VII.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,028	80,24 ± 0,05	44,7 ± 1,4	-119 ± 5
0,051	80,69 ± 0,05	47,4 ± 2,9	-112 ± 10
0,105	81,58 ± 0,06	59,6 ± 1,9	-74 ± 6
0,174	82,55 ± 0,03	62,3 ± 1,4	-68 ± 4
0,211	83,04 ± 0,07	58,6 ± 2,3	-82 ± 8
0,289	83,24 ± 0,12	62,3 ± 2,8	-71 ± 9

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,020	80,54 ± 0,05	48,6 ± 1,6	-107 ± 5
0,036	81,66 ± 0,10	62,5 ± 2,5	-64 ± 8
0,077	83,43 ± 0,06	61,4 ± 2,0	-74 ± 6
0,131	83,61 ± 0,04	59,7 ± 1,5	-80 ± 5
0,165	84,02 ± 0,10	58,5 ± 2,6	-86 ± 8
0,233	84,27 ± 0,14	59,1 ± 2,9	-84 ± 10

TABLA VII.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-ÁGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,012	80,27 ± 0,01	45,4 ± 0,6	-117 ± 2
0,021	80,20 ± 0,03	45,2 ± 2,7	-117 ± 9
0,043	79,97 ± 0,12	48,0 ± 2,6	-107 ± 9
0,071	80,10 ± 0,02	44,7 ± 0,8	-119 ± 3
0,086	80,41 ± 0,05	47,2 ± 1,5	-111 ± 5
0,126	81,24 ± 0,16	58,3 ± 3,9	-77 ± 10

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,006	80,01 ± 0,08	54,3 ± 2,3	-86 ± 7
0,012	79,80 ± 0,05	53,3 ± 1,6	-89 ± 5
0,025	80,71 ± 0,15	64,5 ± 3,2	-54 ± 10
0,041	81,69 ± 0,10	45,6 ± 2,6	-121 ± 9
0,051	82,46 ± 0,08	46,8 ± 2,0	-120 ± 7
0,074	83,85 ± 0,12	43,1 ± 2,6	-137 ± 9

TABLA VIII.- REACCION IODURO POTASICO-FERRICIANURO POTASICO

Valores de energía libre, entalpía libre y entropía de activación en mezclas agua-codisolvente a 298 K.

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,000	91,09 ± 0,01	28,9 ± 1,2	-208 ± 4
0,030	91,79 ± 0,04	32,7 ± 1,5	-198 ± 5
0,060	92,56 ± 0,04	33,2 ± 1,6	-199 ± 5
0,110	93,23 ± 0,01	47,5 ± 0,4	-153 ± 1
0,170	94,00 ± 0,13	57,0 ± 3,2	-124 ± 11
0,200	94,76 ± 0,04	64,5 ± 1,4	-102 ± 4
0,260	95,22 ± 0,01	64,4 ± 0,7	-103 ± 2

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,007	91,49 ± 0,09	33,2 ± 2,2	-196 ± 8
0,013	91,56 ± 0,07	33,5 ± 2,2	-195 ± 7
0,025	91,96 ± 0,02	31,4 ± 1,0	-203 ± 3
0,040	91,97 ± 0,09	33,0 ± 2,1	-198 ± 7
0,047	91,71 ± 0,02	28,9 ± 0,8	-211 ± 3
0,062	91,26 ± 0,03	29,0 ± 1,4	-209 ± 4

TABLA VIII.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,028	91,71 ± 0,01	37,0 ± 0,5	-184 ± 1
0,051	92,13 ± 0,03	38,6 ± 1,1	-179 ± 4
0,105	93,06 ± 0,04	41,5 ± 1,6	-173 ± 5
0,174	94,16 ± 0,02	43,9 ± 1,0	-169 ± 3
0,211	94,57 ± 0,03	41,1 ± 1,3	-179 ± 4
0,289	95,57 ± 0,07	42,9 ± 2,0	-177 ± 7

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,020	91,28 ± 0,01	31,3 ± 0,6	-201 ± 2
0,036	91,54 ± 0,01	33,5 ± 0,7	-195 ± 2
0,077	91,79 ± 0,02	33,2 ± 1,0	-193 ± 3
0,131	92,23 ± 0,01	38,4 ± 0,7	-181 ± 2
0,165	92,44 ± 0,04	37,9 ± 1,6	-183 ± 5
0,233	92,81 ± 0,01	41,8 ± 0,8	-171 ± 3

TABLA VIII.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,012	90,52 ± 0,02	28,6 ± 1,1	-208 ± 4
0,021	90,18 ± 0,03	27,6 ± 1,2	-210 ± 4
0,043	89,75 ± 0,04	31,7 ± 1,6	-195 ± 5
0,071	89,42 ± 0,04	35,7 ± 1,6	-180 ± 5
0,086	89,09 ± 0,06	18,9 ± 1,8	-168 ± 6
0,126	88,82 ± 0,06	42,4 ± 1,8	-156 ± 6

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

Fracción molar de codisolvente	$\Delta G^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^\# / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0,006	90,81 ± 0,02	28,8 ± 0,8	-216 ± 3
0,012	90,56 ± 0,06	29,2 ± 1,7	-214 ± 6
0,025	90,28 ± 0,01	33,5 ± 0,5	-198 ± 2
0,041	90,02 ± 0,06	35,4 ± 1,8	-191 ± 6
0,051	89,85 ± 0,07	43,7 ± 2,1	-162 ± 7
0,074	89,17 ± 0,01	42,5 ± 0,4	-165 ± 1

3.2.- MEDIDAS DE SOLUBILIDAD

3.2.1.- TECNICA

Como se verá en la discusión de resultados, es interesante determinar la energía libre de transferencia standard, ΔG_t° , desde agua a las mezclas agua-codisolvente utilizadas en las medidas cinéticas, de todos los iones que intervienen en las reacciones.

Para esta determinación, se hace necesario el empleo de una hipótesis extratermodinámica. La más aceptada, (113), (114), (115), (116), es la hipótesis de "electrolito de referencia", que se basa en suponer que especies como el

cación tetrafenilarsonio, y el anión tetrafenilborato, se comportan de la misma manera en la transferencia de estos iones de uno a otro disolvente, es decir:

$$(\Delta G_t^\circ)_{\text{Ph}_4\text{As}^+} = (\Delta G_t^\circ)_{\text{Ph}_4\text{B}^-}$$

o sea que las energías libres de transferencia son iguales para estos dos iones. Esta suposición resulta aceptable si se tiene en cuenta que estos solutos son especies grandes y simétricas, de forma y tamaño aproximadamente iguales y con una carga central rodeada de grupos fenilos. Es, por tanto, probable que las interacciones con el disolvente de estos dos solutos sean del mismo tipo, independientes del signo de la carga. Por otra parte, estos iones tienen una baja densidad superficial de carga, de forma que la contribución electrostática a la solvatación será pequeña, ya sea la carga central positiva o negativa. Además, puesto que, el átomo central está aislado del disolvente, no habrá interacciones donadoras-aceptoras entre dicho átomo central y el disolvente, las cuales son específicas para cualquier soluto.

En estas condiciones, puede ponerse:

$$(\Delta G_t^\circ)_{\text{Ph}_4\text{As}^+} = (\Delta G_t^\circ)_{\text{Ph}_4\text{B}^-} = 1/2(\Delta G_t^\circ)_{\text{Ph}_4\text{As} \cdot \text{BPh}_4}$$

Así, si se dispone de la energía libre de transferencia de un ion es posible, en principio, determinar la de cualquier otro

ion.

El método experimental utilizado, para el cálculo de las energías libre de transferencia, es la medida de la solubilidad en agua, y en las mezclas agua-codisolvente, de los compuestos necesarios para cada ion.

Ion ferricianuro. - La energía libre de transferencia de este ion, se determinó a partir de las energías libres de transferencia del ferricianuro de hexamincobalto(III), del picrato de hexamincobalto(III), del picrato potásico, del tetrafenilborato potásico y del ion tetrafenilborato, relacionadas por la expresión:

$$(\Delta G_t^\circ)_{[F_6(CN)_6]^{3-}} = (\Delta G_t^\circ)_{F_6(CN)_6Co(NH_3)_6} - (\Delta G_t^\circ)_{Pi_3(NH_3)_6} + 3(\Delta G_t^\circ)_{Pi^-}$$

$$(\Delta G_t^\circ)_{Pi^-} = (\Delta G_t^\circ)_{KPi} - (\Delta G_t^\circ)_{K^+}$$

$$(\Delta G_t^\circ)_{K^+} = (\Delta G_t^\circ)_{KPh_4B} - (\Delta G_t^\circ)_{Ph_4B^-}$$

La energía libre de transferencia del ion tetrafenilborato, se obtiene, calculando la de la sal tetrafenilborato de tetrafenilarsonio, hallada indirectamente a partir de las sales picrato de potasio, tetrafenilarsonio y tetrafenilborato potásico, o sea:

$$(\Delta G_t^\circ)_{Ph_4As.BPh_4} = (\Delta G_t^\circ)_{Ph_4AsPi} + (\Delta G_t^\circ)_{KPh_4B} - (\Delta G_t^\circ)_{KPi}$$

La preparación y purificación de todas las sales necesarias, han sido realizadas como se describe en la bibliografía, (116), (117), (118), (119), (120).

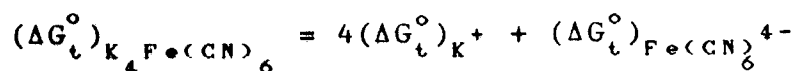
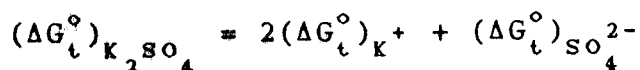
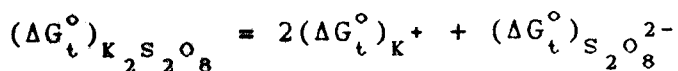
Ion ioduro.- La energía libre de transferencia de este ion, se determinó a partir de las de los iones ioduro de tetrafenilarsonio y tetrafenilarsonio, o sea:

$$(\Delta G_t^\circ)_{I^-} = (\Delta G_t^\circ)_{IPh_4As} - (\Delta G_t^\circ)_{Ph_4As^+}$$

El ioduro de tetrafenilarsonio, se preparó tratando disoluciones de ioduro potásico y de cloruro de tetrafenilarsonio, y recristalizando en agua.

La energía libre de transferencia del ion tetrafenilarsonio, se obtiene de la misma manera que vimos anteriormente para el caso del ion tetrafenilborato.

Iones peroxidisulfato, ferrocianuro y sulfato.- La determinación de las energías libres de transferencia de estos iones, se obtuvieron a partir de las medidas de solubilidad de las sales peroxidisulfato potásico, ferrocianuro potásico y sulfato potásico respectivamente, teniendo en cuenta la relación que existe entre las energías de transferencia de estos iones y las del ion potasio, según las ecuaciones:



Debido a problemas experimentales, no se pudieron determinar los ΔG_t del ion sulfito. Por ello, se ha considerado aceptable la suposición de que la ΔG_t del ion sulfato permite analizar la tendencia de esta misma magnitud en el caso del ion sulfito.

Todos los reactivos utilizados para las síntesis y las sales utilizadas directamente fueron Merck, p.a.

Las solubilidades se midieron espectrofotométricamente en todos los casos, excepto el peroxidisulfato potásico y el sulfato potásico.

La solubilidad del peroxidisulfato potásico se determinó mediante valoraciones iodométricas. En el caso de la mezcla agua-glucosa, en la que el codisolvente interfiere en la valoración, utilizamos el método espectrofotométrico midiendo a una longitud de onda de 220 nm con un $\bar{\epsilon}=267$. Se hicieron comparaciones de ambos métodos en las otras mezclas agua-codisolvente obteniéndose una reproducibilidad del 2-5%.

En el caso del sulfato potásico, utilizamos el método turbidimétrico, (121), para medir la solubilidad de esta sal. Para ello se hicieron medidas de la turbidez producida en el

punto de equivalencia, al añadir una disolución ácida $3 \cdot 10^{-2} M$ de $BaCl_2$ sobre la disolución cuya concentración de SO_4^{2-} queríamos estudiar. Se utilizó un espectrocolorímetro E 100 marca Metrohm Herisau. Para el caso de la disolución agua-metanol utilizamos datos de la bibliografía, (122).

Las absorbancias de las disoluciones de tetrafenilborato potásico se midieron a 274 nm. A esta longitud de onda los coeficientes de extinción molar medios del anión tetrafenilborato son $\bar{\epsilon}=2055$ y 1930 para el agua y para las mezclas agua-codisolvente, respectivamente.

Las absorbancias de las disoluciones de los picratos de potasio, de tetrafenilarsonio y de hexamincobalto(III), se midieron a 355nm, a esta longitud de onda sólo absorbe el anión picrato, siendo el coeficiente de extinción molar $\bar{\epsilon}=14410$, tanto para el agua como para las mezclas agua-codisolvente.

Las absorbancias de las disoluciones de ferricianuro de hexamíncobalto(III) se midieron a 420nm, zona donde absorben tanto el anión ferricianuro, como el catión hexamíncobalto(III), con unos coeficientes de extinción molar de $\bar{\epsilon}=1030$ y 15 respectivamente por lo que hemos considerado despreciable la absorbancia de este último.

Las absorbancias de las disoluciones de ioduro de tetrafenilarsonio, fueron medidas a 264nm, con un $\bar{\epsilon}=3200$.

Las absorbancias del ferrocianuro de potasio se midieron a una longitud de onda de 270nm, con un coeficiente de extinción molar medio de $\bar{\epsilon}=1810$ y 1800 para el agua y para las mezclas respectivamente.

Las medidas de solubilidad se realizaron por el procedimiento habitual, que consiste en agitar las disoluciones salinas saturadas, el tiempo necesario para que se consiga el equilibrio entre la fase sólida y la disolución. Posteriormente, se filtraron partes alícuotas y se procedió a la medida de la absorbancia. El tiempo de agitación necesario para alcanzar el equilibrio soluto-disolución se determinó repitiendo la operación anterior, para las muestras agitadas durante tiempos crecientes, hasta que la lectura de la absorbancia coincidía en dos muestras sucesivas. Las disoluciones de ferrocianuro potásico, se mantenían en atmósfera de nitrógeno mientras duraba el tiempo de agitación. Todas las medidas fueron realizadas a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Los resultados así obtenidos se incluyen en la tabla IX donde S es la solubilidad media para cada compuesto y en cada disolvente, siendo la reproducibilidad de 0-5% , en todos los casos, excepto para el ferricianuro de hexamíncobalto(III), donde la reproducibilidad varía hasta el 15%, debido a los bajos valores de absorbancia, a la longitud de onda medida.

Los valores obtenidos de las solubilidades, están en concordancia con los obtenidos por otros autores . Así, para los compuestos: KPi , Ph_4AsPi , KPh_4B , Ph_4AsI y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, los valores obtenidos por nosotros son: $2,48 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $3,42 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $1,79 \cdot 10^{-4}\text{M}$; $2,45 \cdot 10^{-3}\text{M}$ y $1,90 \cdot 10^{-1}\text{M}$, respectivamente. Los que aparecen en la bibliografía para los mismos compuestos son: $2,42 \cdot 10^{-2}$ - $1,97 \cdot 10^{-2}\text{M}$, (115), (118), (122), para el KPi ;

$3,47 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $3,37 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para el Ph_4AsPi , (118), (122);
 $1,72 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ - $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ para el KPh_4B , (115), (118), (122);
 $2,31 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ - $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ para el Ph_4AsI , (122), (114), y para
 el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $1,92 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, (123).

3.2.2.- DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE TRANSFERENCIA

Para calcular la energía libre de Gibbs de transferencia hemos utilizado los datos de solubilidad obtenidos. Las solubilidades de las sales en agua y en las mezclas agua-codisolvente, estan relacionadas con la diferencia de los potenciales químicos en estado standard, por tanto la ecuación que nos permitiría evaluar la energía libre de transferencia sería:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_t^\circ &= \mu^\circ(\text{sal}, x) - \mu^\circ(\text{sal}, w) = \\
 &= nRT \ln \frac{S(w) \gamma_{\pm}(w)}{S(x) \gamma_{\pm}(x)}
 \end{aligned}$$

donde:

w: agua

x: mezcla agua-codisolvente

S: solubilidad

γ_{\pm} : coeficiente de actividad iónico medio

n: número de iones que origina la disociación de la sal

El coeficiente de actividad iónico medio, lo hemos calculado por la ecuación deducida de la teoría de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A Z_+ Z_- \sqrt{I}}{1 + B \dot{a} \sqrt{I}}$$

siendo:

$$A: 1,826 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2}$$

$$B: 50,29 (DT)^{-1/2}$$

D: constante dieléctrica del agua o de la mezcla

\dot{a} : distancia de máxima aproximación iónica.

I: fuerza iónica de la disolución

Hemos supuesto para el término de máxima aproximación iónica un valor medio de $3 \cdot 10^{-8}$ Å, pues no disponemos de datos exactos de este término, con lo cual el término $B\dot{a}$ es casi la unidad en todos los casos.

A partir de los datos de solubilidad y de los valores de los coeficientes de actividad iónico medio se obtuvieron los valores de las energías libre de Gibbs de transferencia, valores que se encuentran recogidos en la tabla X.

TABLA IX.- VALORES DE LAS SOLUBILIDADES DE LOS COMPUESTOS
INDICADOS, EN TODAS LAS MEZCLAS AGUA-CODISOLVENTE,
A $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

COMPUESTO: KPI

S · 10 ⁴ / M						
D	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			248			
76	205	220	210	245	249	254
74	192	199	173	239	253	262
70	171	183	168	230	291	280
66	162	201	162	227	260	322
64	151	225	152	222	248	266
60	141	259	146	216	204	224

COMPUESTO: $\text{Pi}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_6$

S · 10 ⁴ / M						
D	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			4,81			
76	4,63	4,60	5,15	4,92	4,98	5,12
74	4,42	4,41	6,26	5,75	5,07	5,19
70	4,01	4,02	6,34	6,04	5,25	5,34
66	3,70	4,89	7,02	6,75	5,14	5,17
64	3,61	5,81	7,41	7,10	4,66	4,78
60	3,52	6,99	7,68	6,45	4,41	4,53

TABLA IX.- (CONTINUACION)

COMPUESTO: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Co}(\text{NH}_3)_6$

$S \cdot 10^3 / M$						
D	MeOH	TerOH	Etig1OH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			4,8			
76	3,1	5,7	5,9	5,1	3,7	3,0
74	1,8	6,9	6,8	5,6	3,6	2,6
70	1,1	8,4	7,6	4,9	3,0	2,0
66	0,71	6,6	4,6	3,9	2,7	1,8
64	0,50	4,1	3,7	2,8	2,0	1,5
60	0,20	2,6	2,2	1,5	1,8	1,1

COMPUESTO: KBPh_4

$S \cdot 10^4 / M$						
D	MeOH	TerOH	Etig1OH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			1,79			
76	2,15	1,80	2,22	1,82	1,80	1,77
74	2,31	1,86	3,20	1,87	1,76	1,64
70	3,14	2,07	4,95	1,93	1,45	1,50
66	3,98	2,95	5,74	2,05	1,30	1,15
64	4,28	3,78	8,36	2,10	0,77	0,72
60	6,89	7,01	8,21	2,23	0,62	0,52

TABLA IX.- (CONTINUACION)

COMPUESTO: Ph_4AsPi

$S \cdot 10^5 / M$						
D	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			3,42			
76	4,82	3,91	3,54	4,39	3,46	4,32
74	5,80	4,47	4,10	5,26	3,51	4,84
70	9,50	6,91	5,93	6,20	3,66	5,24
66	13,4	9,43	6,42	7,63	3,83	5,47
64	17,2	11,2	8,29	8,87	2,69	5,02
60	23,7	26,3	10,0	10,9	2,05	4,59

COMPUESTO: Ph_4AsI

$S \cdot 10^4 / M$						
D	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			24,5			
76	30,9	28,1	30,7	29,9	23,6	23,4
74	34,7	32,6	45,1	36,5	22,1	20,8
70	41,3	37,3	70,5	44,1	19,3	18,9
66	48,6	40,1	81,7	53,9	18,6	17,1
64	52,4	42,5	90,3	64,7	17,4	15,3
60	56,6	44,7	96,4	76,5	16,3	14,1

TABLA IX.- (CONTINUACION)

COMPUESTO: $K_2S_2O_8$

S·10 / M						
D	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			1,90			
76	1,41	1,64	1,59	1,76	1,95	1,89
74	0,92	1,46	1,28	1,44	1,79	1,75
70	0,63	1,16	1,05	1,15	1,59	1,60
66	0,41	0,92	0,81	0,99	1,43	1,43
64	0,32	0,80	0,65	0,75	1,22	1,28
60	0,26	0,62	0,53	0,62	1,06	1,09

COMPUESTO: $K_4Fe(CN)_6$

S /M						
D	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			1,12			
76	0,60	1,02	0,98	0,96	1,19	1,18
74	0,48	0,87	0,84	0,76	1,32	1,26
70	0,096	0,79	0,74	0,65	1,17	1,11
66	0,037	0,72	0,63	0,54	0,99	0,93
64	0,026	0,58	0,54	0,43	0,96	0,70
60	0,009	0,47	0,43	0,30	0,83	0,63

TABLA IX.- (CONTINUACION)

COMPUESTO: K_2SO_4

D	S / M					
	MeOH	TerOH	Etig1OH	GliOH	Gluc.	Sac.
78,5			0,70			
76		0,57	0,62	0,64	0,58	0,62
74		0,49	0,51	0,57	0,52	0,55
70		0,35	0,34	0,46	0,46	0,50
66		0,29	0,23	0,32	0,35	0,42
64		0,19	0,18	0,21	0,30	0,28
60		0,13	0,11	0,16	0,18	0,19

TABLA X.- VALORES DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE TRANSFERENCIA, DE LOS REACTIVOS QUE PARTICIPAN EN LAS REACCIONES, EN LAS MEZCLAS AGUA-CODISOLVENTE

ION: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

D	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$					
	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
76	1,75	-1,26	2,22	-2,17	1,42	0,71
74	3,42	-2,50	6,30	-2,43	1,33	-0,138
70	4,23	-5,95	6,64	-3,62	-0,219	-0,386
66	5,17	-3,47	10,4	-2,60	-0,300	-3,400
64	5,69	-0,074	13,1	-0,931	-0,738	-4,800
60	11,4	0,081	14,3	-0,680	0,983	4,380

ION: I^-

D	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$					
	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
76	0,650	-0,010	-0,058	-0,243	0,244	0,746
74	0,913	-0,054	-0,163	-0,565	0,531	1,36
70	2,37	0,891	-0,174	-0,870	0,549	1,70
66	3,21	2,03	-0,148	-1,054	0,892	1,39
64	3,84	2,57	1,12	-1,39	-0,805	1,03
60	5,67	5,50	1,43	-1,35	-1,18	0,882

TABLA X.- (CONTINUACION)

ION: $S_2O_8^{2-}$

D	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$					
	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
76	0,667	-0,089	1,38	-0,477	0,185	-0,739
74	1,824	-0,178	2,941	-0,115	0,801	-0,855
70	2,83	-0,452	4,68	0,827	1,48	-0,328
66	4,77	1,93	6,71	1,85	1,40	-0,002
64	5,10	3,80	9,37	2,32	1,46	-1,85
60	7,09	5,50	8,77	3,03	2,28	-2,31

ION: $Fe(CN)_6^{4-}$

D	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$					
	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
76	3,78	0,419	3,31	0,791	1,69	-0,418
74	4,10	1,36	6,47	2,20	2,62	-0,599
70	11,6	1,89	11,5	5,44	6,53	3,30
66	16,0	8,16	17,1	9,13	9,67	7,21
64	16,0	13,4	20,8	11,0	10,3	5,68
60	23,3	19,2	24,5	15,4	15,6	7,73

TABLA X.- (CONTINUACION)

ION: SO_4^{2-}

D	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$					
	MeOH	TerOH	EtiglOH	GliOH	Gluc.	Sac.
76	2,13	0,354	1,23	-0.267	1,44	0,006
74	3,77	0,552	2,79	-0,224	2,28	0.218
70	6,75	1.01	5,7	0.924	2,28	0,218
66	9,93	3,40	8,63	2,76	4,12	1,88
64	11,7	6,65	10,5	4,40	4,25	1,47
60	16,2	9,04	12,3	5,67	6,86	2,17

4.- DISCUSION DE RESULTADOS

4.1.- REACCION SULFITO SODICO-FERRICIANURO SODICO

Como se indicó en la introducción de este trabajo, no existe en la actualidad un modelo general que explique adecuadamente los efectos del medio sobre la reactividad química.

Dentro de los modelos parciales, la mayoría de los autores han preferido aquellos que intentan obtener los efectos del medio calculando la energía libre de los reactivos y del complejo activado en el medio de reacción con referencia a un medio dado. Este cálculo se basa

fundamentalmente en la consideración de las interacciones físicas, generalmente electrostáticas, reflejándose dicha interacción a través de la constante dieléctrica del medio. Según se indicó en el apartado de introducción, para una reacción entre iones, según el modelo primitivo debe cumplirse :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{D d_{AB} K_B T} \quad [1]$$

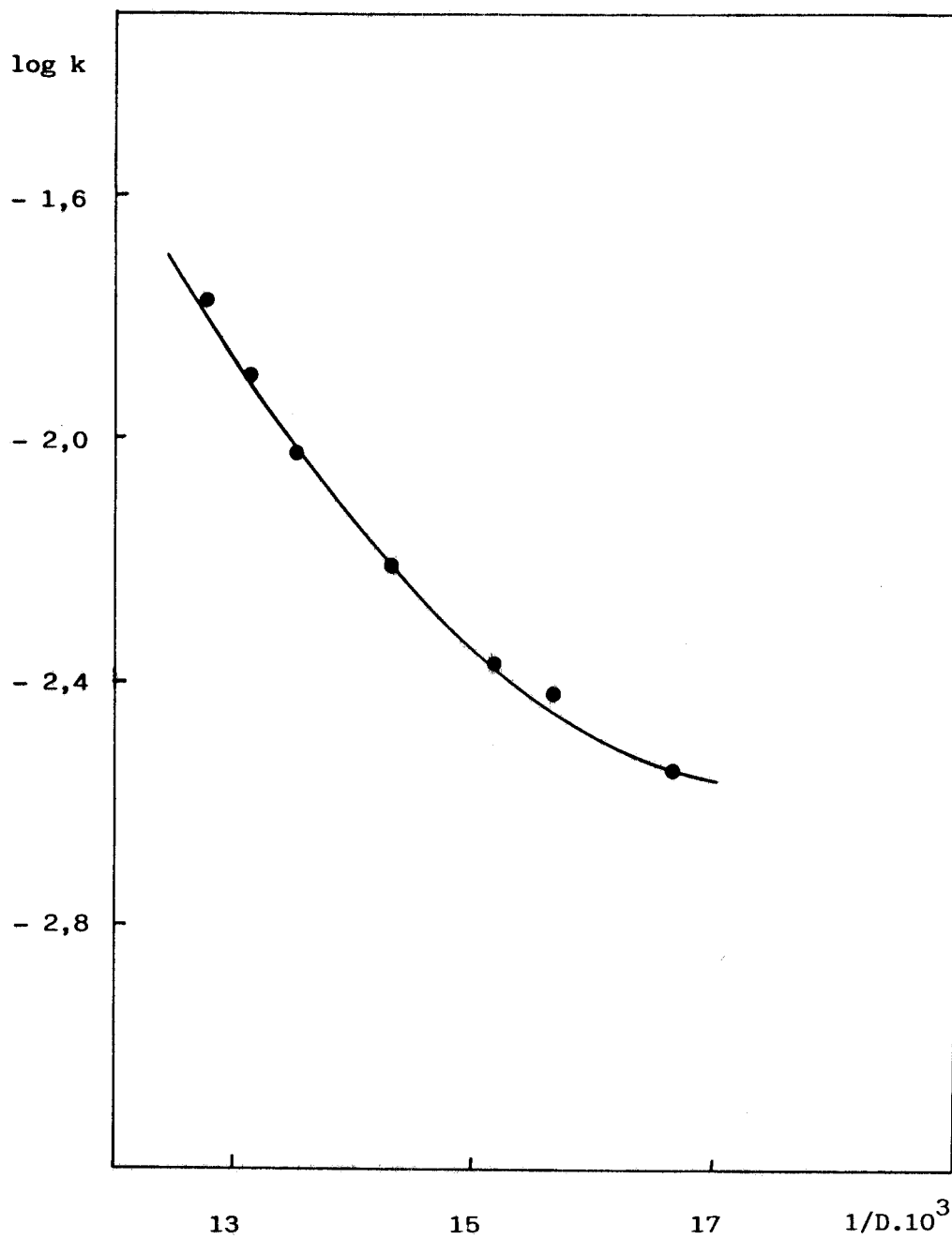
De acuerdo con esta expresión, para reacciones entre iones del mismo signo, se producirá una disminución de la constante de velocidad al disminuir la constante dieléctrica del medio. Desde otro punto de vista esta situación puede justificarse de la siguiente manera: las moléculas polares que forman el medio, se orientan en torno a los reactivos neutralizando parcialmente su carga. A menor constante dieléctrica (menor polaridad o menor concentración de disolvente más polar) habrá menos orientación y por tanto menos cancelación de fuerzas electrostáticas entre las partículas de soluto. De acuerdo con eso, la repulsión entre los reactivos cargados será tanto mayor cuanto menor sea la polaridad de las moléculas y por lo tanto la velocidad de reacción disminuirá. De acuerdo con la ecuación [1] la representación del logaritmo neperiano de la constante de velocidad frente a la inversa de la constante dieléctrica debe ser una recta de pendiente negativa para todas las

mezclas utilizadas. No obstante, aun en el caso de que se observe ese comportamiento según Laidler, (124), y Amis, (125), , únicamente podría decirse que la teoría es adecuada, si el valor de d_{AB} , calculado a partir de la pendiente, se encuentra dentro de límites razonables.

En las figuras 1 a 6, se ha representado el logaritmo decimal de la constante de velocidad frente a la inversa de la constante dieléctrica. Como puede observarse, en ningún caso la representación es una recta. No obstante, en los casos del etilenglicol y la glicerina, se obtiene una recta, si no tenemos en cuenta los últimos puntos del tramo final. En esos casos excluyendo los puntos finales, se han calculado los valores de dichas pendientes y las distancias de máxima aproximación; los valores obtenidos son 4 y 8 Å respectivamente. Aunque estos valores estarían dentro de un intervalo razonable, este modelo no explicaría en absoluto la curvatura observada para los valores más bajos de la constante dieléctrica. Además en los restantes casos, no se cumple la ecuación [1], ya que aparecen desviaciones de la linealidad en el metanol, y, en las demás mezclas, se observa incluso un aumento de la constante de velocidad al disminuir la constante dieléctrica, lo que va en sentido contrario a lo postulado por la teoría electrostática. Este comportamiento ya había sido observado con anterioridad. De hecho, Howell, (68), obtuvo un resultado similar para la reacción ioduro-peroxidisulfato en la mezcla glucosa-agua, como se indicó en el capítulo de antecedentes.

El modelo primitivo teniendo en cuenta la variación de

FIGURA 1.- Representación gráfica de log de k frente a 1/D para la mezcla **METANOL-AGUA** a T = 298 K



FIGUA 2.- Representación gráfica de $\log k$ frente a $1/D$
para la mezcla TERBUTANOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

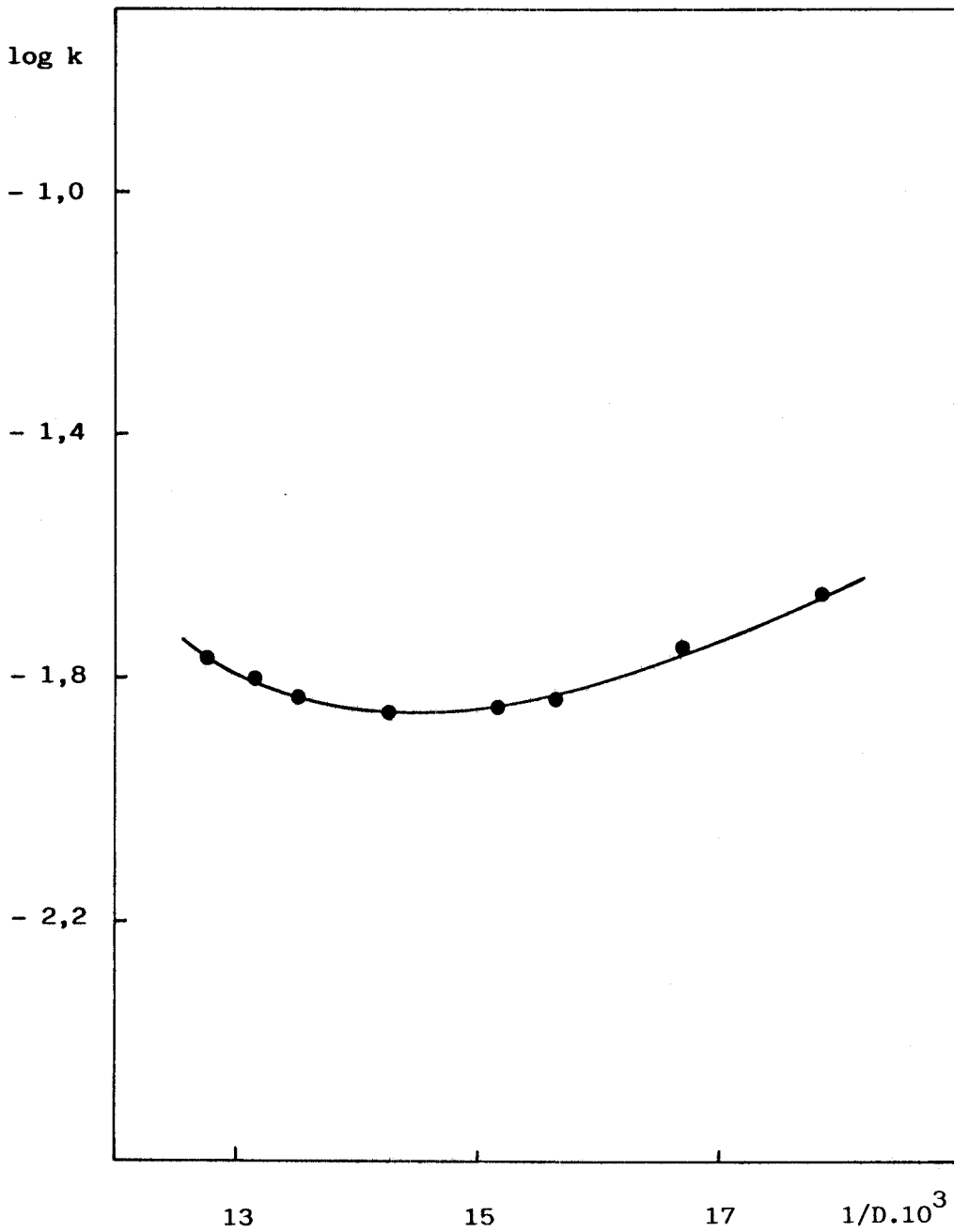


FIGURA 3.- Representación gráfica de $\log k$ frente a $1/D$
para la mezcla **ETILENGLICOL-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

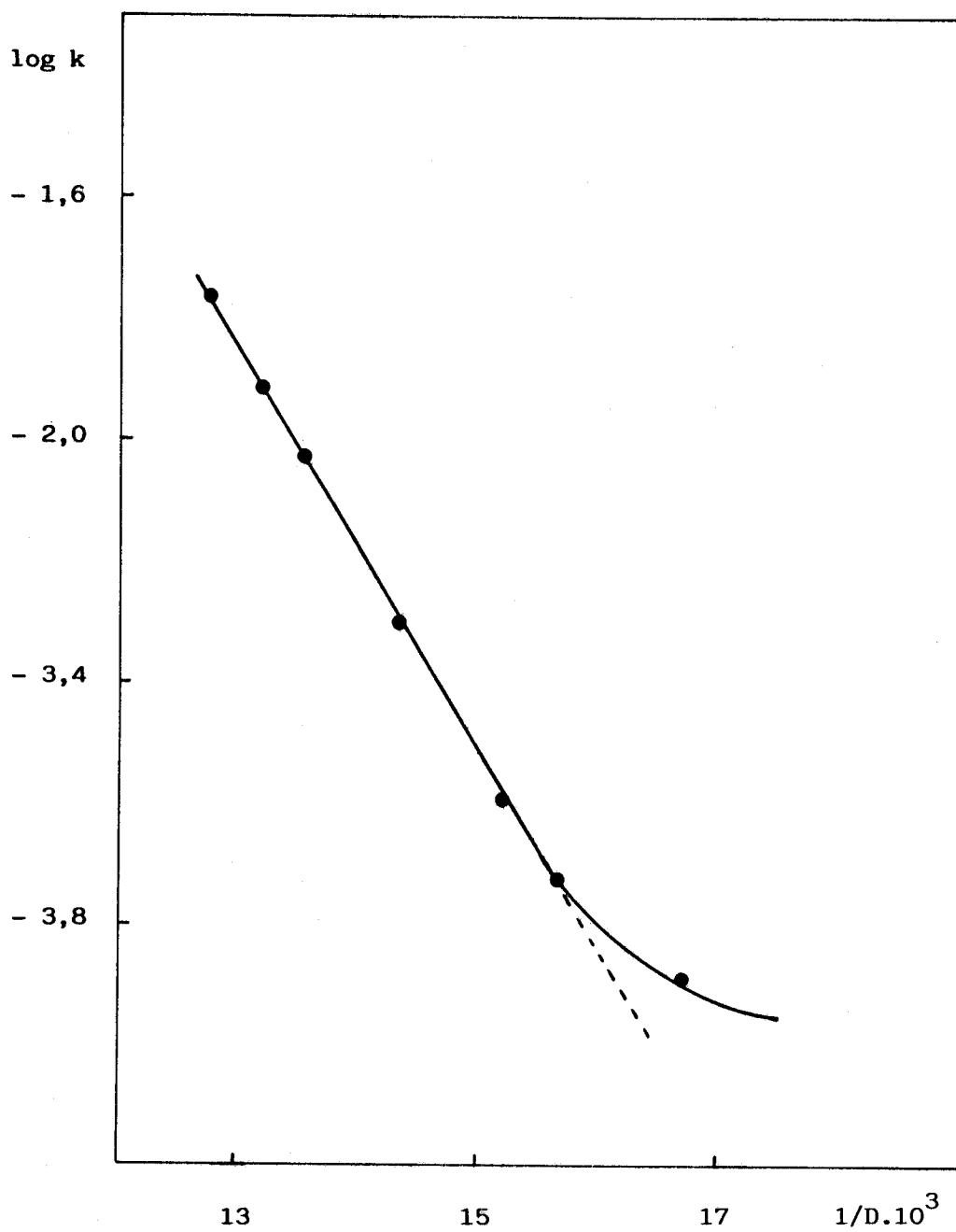


FIGURA 4.- Representación gráfica de $\log k$ frente a $1/D$
para la mezcla GLICERINA-AGUA a $T = 298\text{ K}$

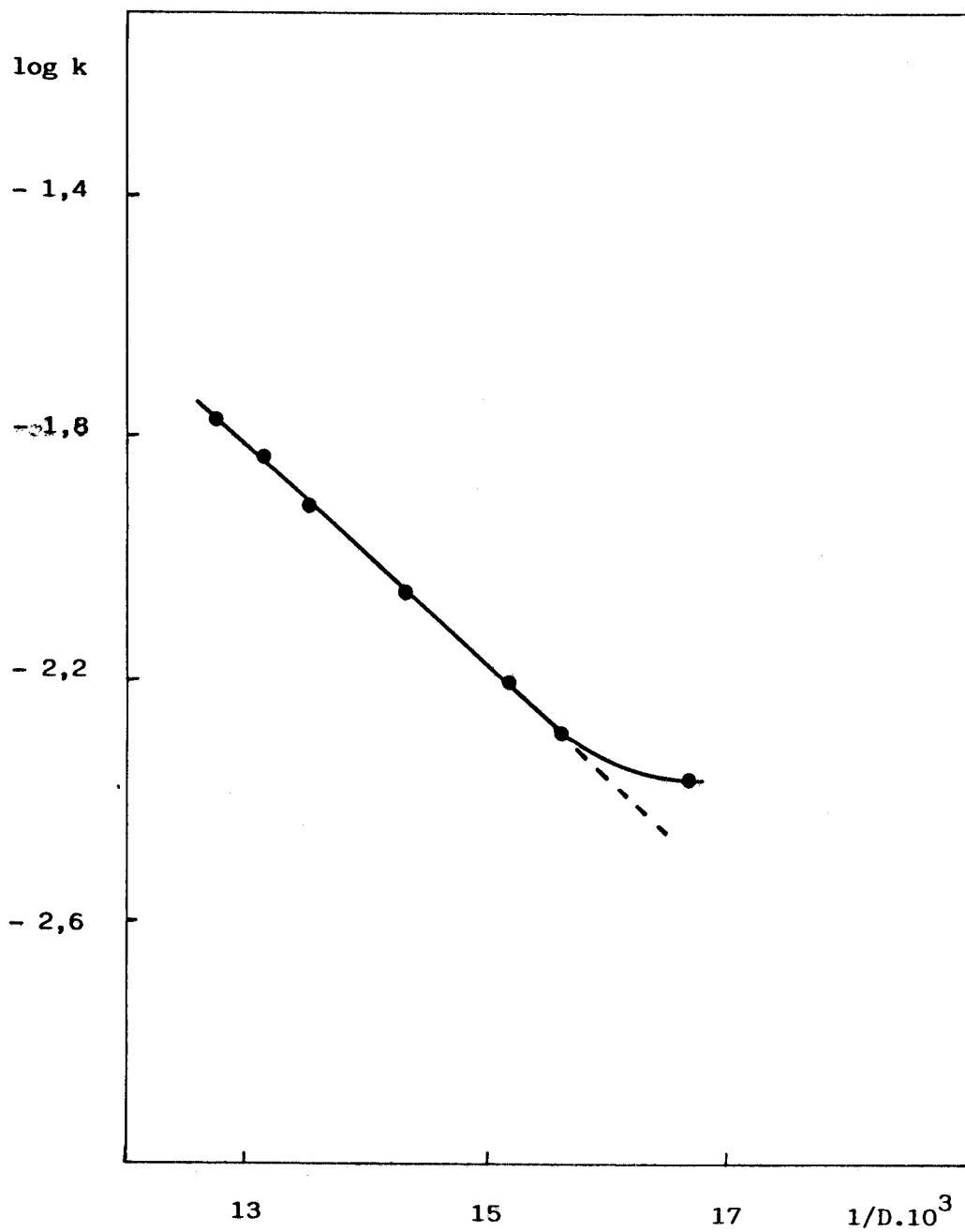


FIGURA 5.- Representación gráfica de $\log k$ frente a $1/D$
para la mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

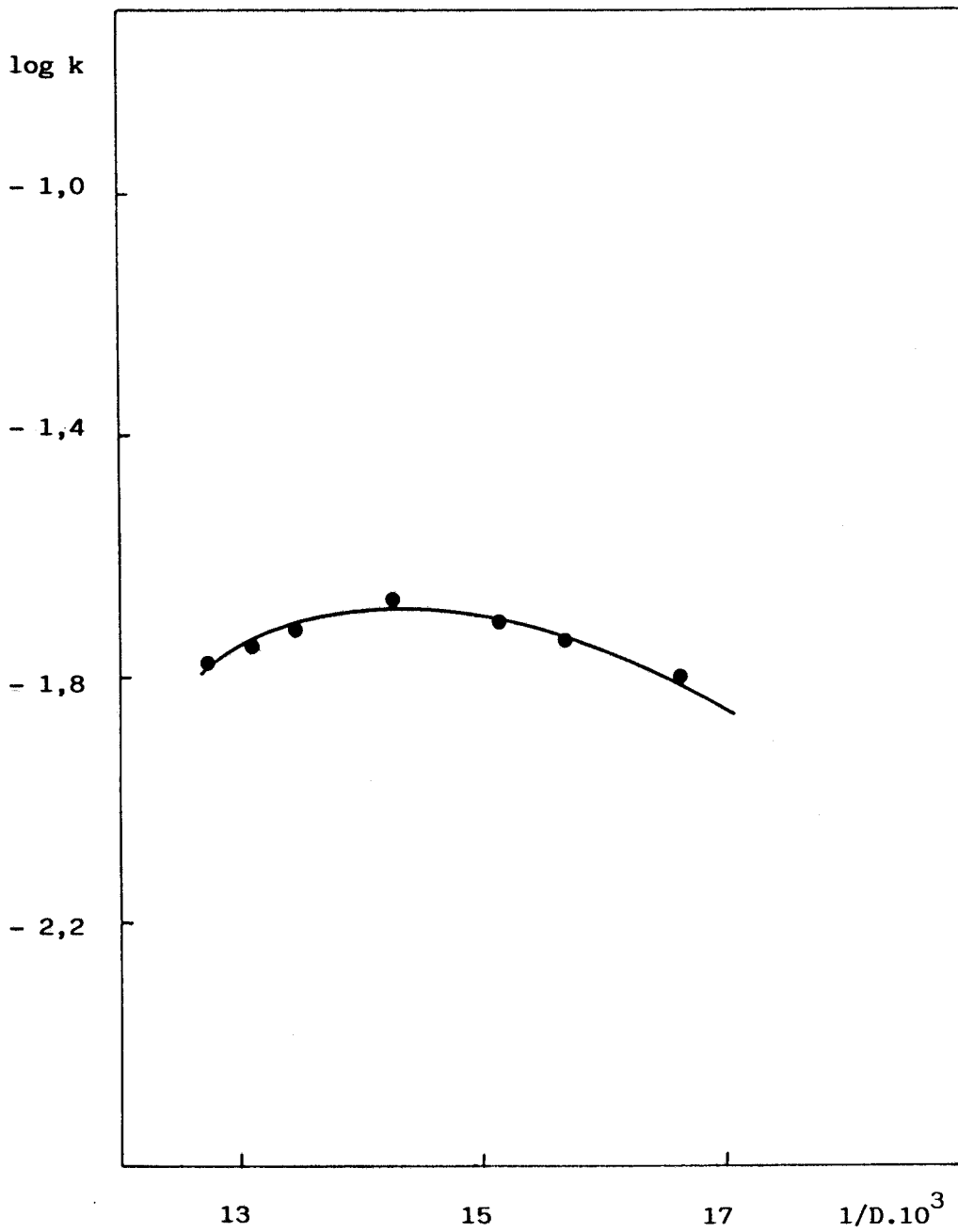
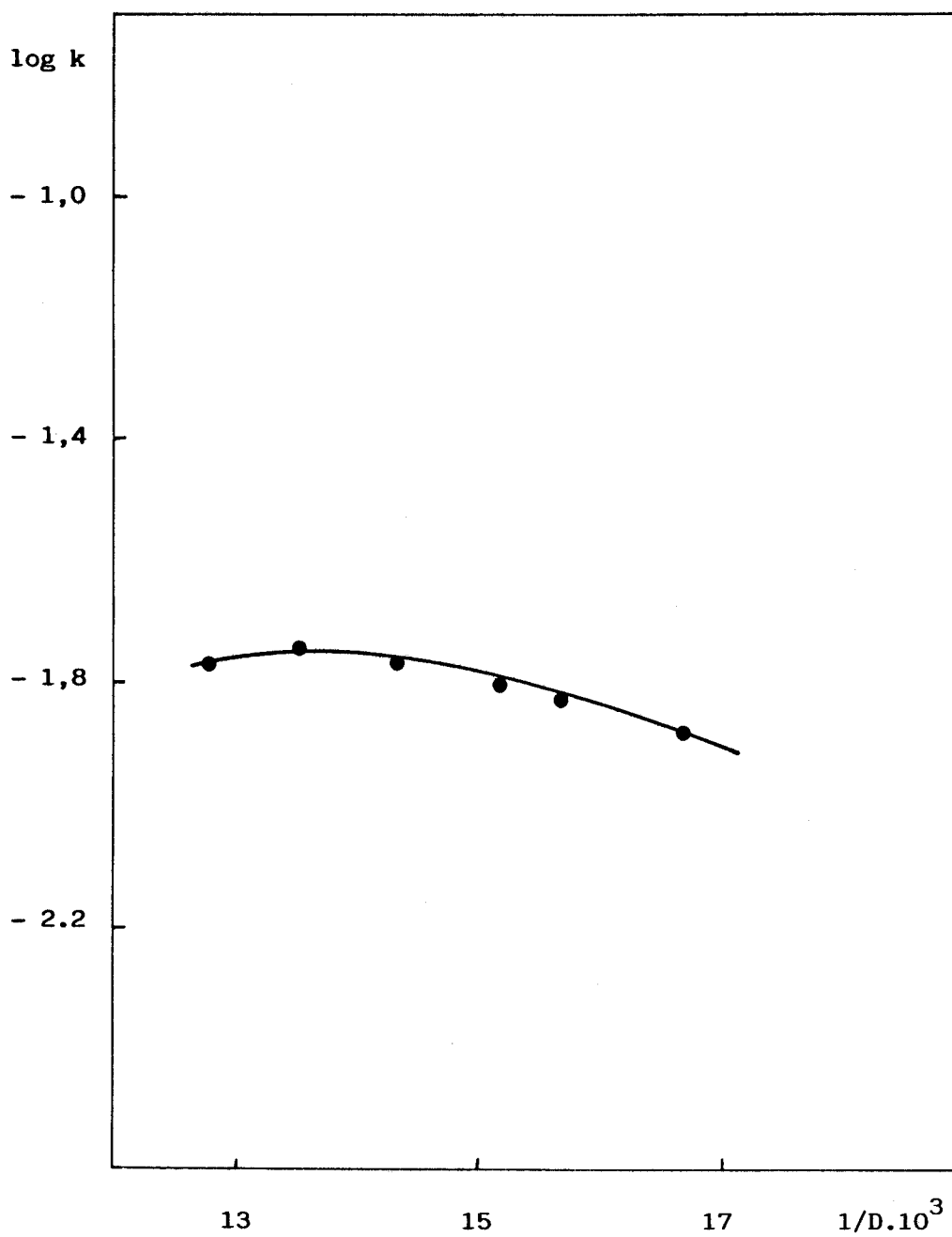


FIGURA 6.- Representación gráfica de k frente a $1/D$
para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298\text{ K}$



la constante dieléctrica con la temperatura:

$$D = D_0 \exp (-LT) \quad [2]$$

donde L es una constante específica para cada líquido, (107) conduce a la siguiente expresión para la energía de activación, (126):

$$E_A = E^0 + \frac{Z_A Z_B e^2}{DT} + (1-LT) (1-3/2 \chi r) \quad [3]$$

$$\chi = e \left[\frac{8\pi N I}{1000DKT} \right]^{1/2} \quad [4]$$

Siendo N el número de Avogadro e I la fuerza iónica. Los demás parámetros tienen su significado habitual. Los valores de L para las distintas mezclas ensayadas se han calculado a partir de datos de la bibliografía (107), (110), (111).

La ecuación, [3], predice una disminución de la energía de activación al disminuir la constante dieléctrica del medio, para iones del mismo signo, como es el caso que nos ocupa. Como puede apreciarse en las tablas I a IV, la representación gráfica de la energía de activación frente a la inversa de la constante dieléctrica no sólo no es lineal, sino que en algunas mezclas se produce un aumento de la energía de activación al disminuir la constante dieléctrica. En otros casos, se observan mínimos en los valores de la

energía de activación a determinados valores de la constante dieléctrica.

Puede concluirse a partir de estos resultados que el modelo primitivo no se cumple en este caso, no sólo cuantitativamente, como resulta evidente a partir del hecho de que a la misma constante dieléctrica no se obtienen iguales valores de la constante de velocidad para las diferentes mezclas, sino tampoco cualitativamente. Dicho con otras palabras los efectos específicos son tan importantes o más que los no específicos, siendo estos últimos los únicos que tiene en cuenta el modelo primitivo. Estos efectos específicos se manifiestan no sólo en los distintos valores de la constante de velocidad, sino también en las variaciones de los parámetros de activación que son distintas de uno a otro codisolvente, como puede verse en las figuras 7 a 12.

En relación con la interpretación de las variaciones de la constante de velocidad y de los parámetros de activación en función de la composición del medio, conviene tener presente que esos parámetros dependen de la fuerza iónica, (58). La dependencia de la constante de velocidad con esta variable, se puede expresar de acuerdo con la ecuación de Brönsted-Debye en la forma:

$$\log k = \log k^{\circ} + \frac{2Z_A Z_B A \sqrt{I}}{1 + \alpha \sqrt{I}} \quad [5]$$

FIGURA 7.- Representación gráfica de los parámetros de activación frente a la fracción molar de codisolvente para la mezcla METANOL-AGUA.

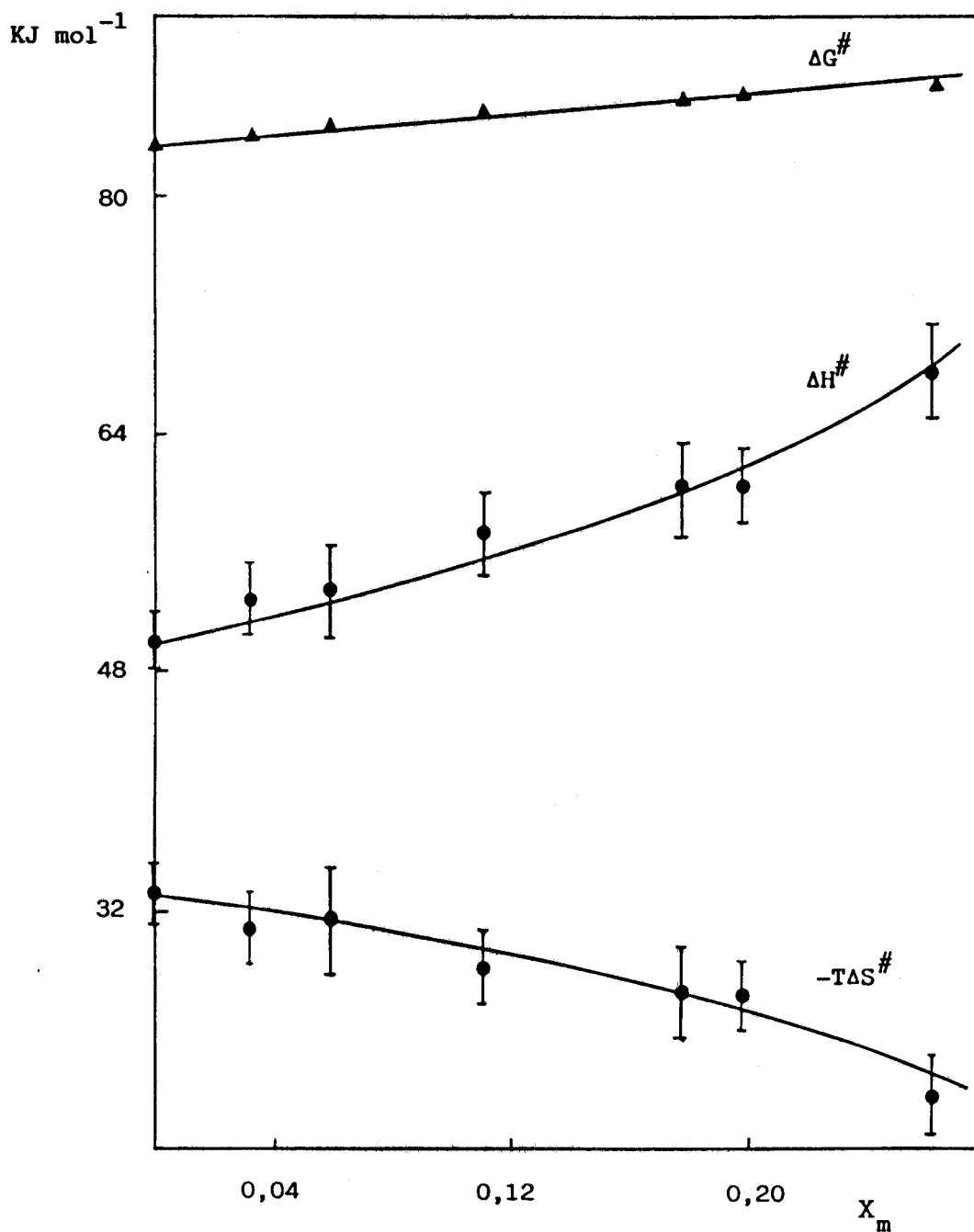


FIGURA 8.- Representación gráfica de los parámetros de activación frente a la fracción molar de codisolvente para la mezcla TERBUTANOL-AGUA.

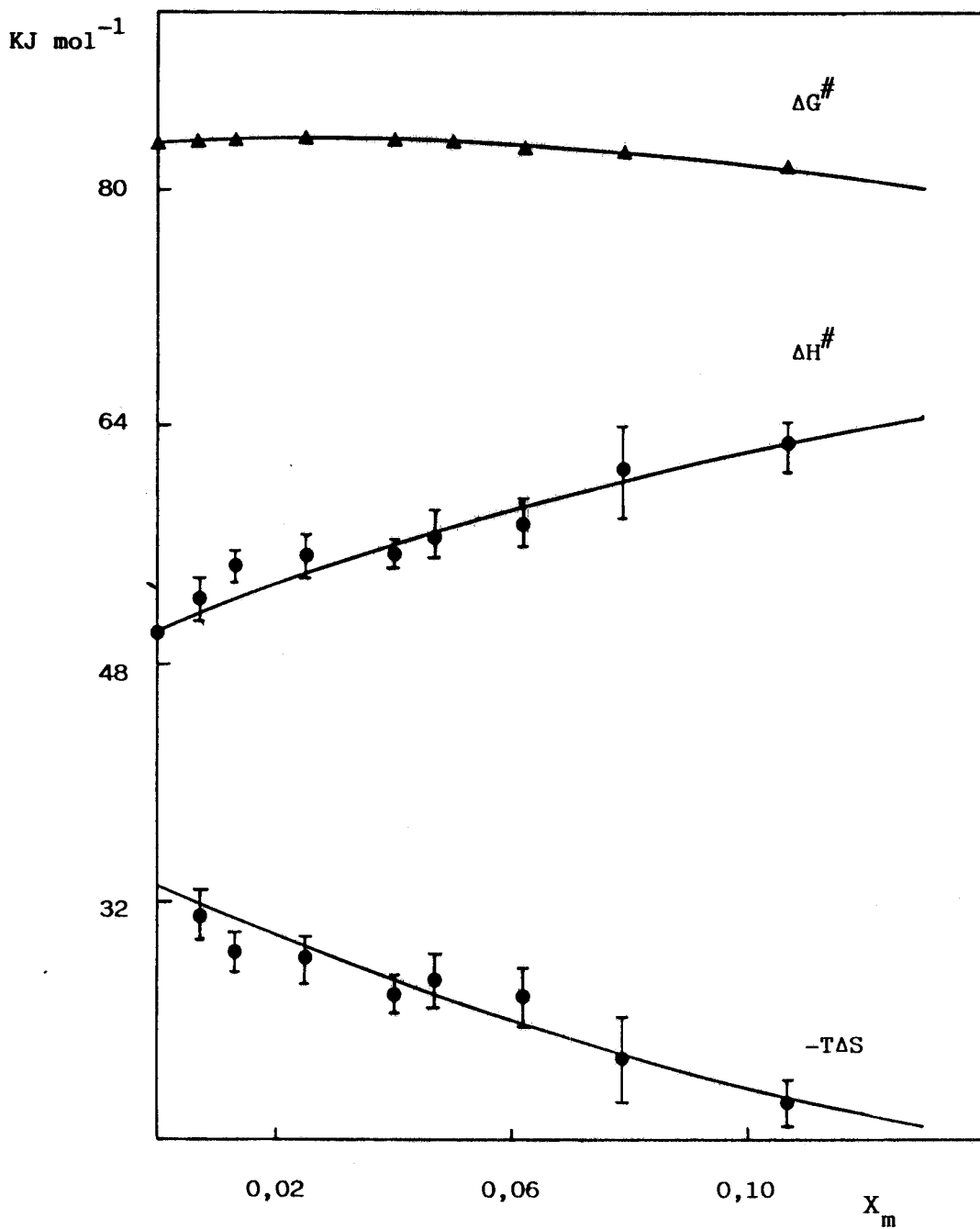


FIGURA 9.- Representación gráfica de los parámetros de activación frente a la fracción molar de codisolvente para la mezcla ETILENGLICOL-AGUA.

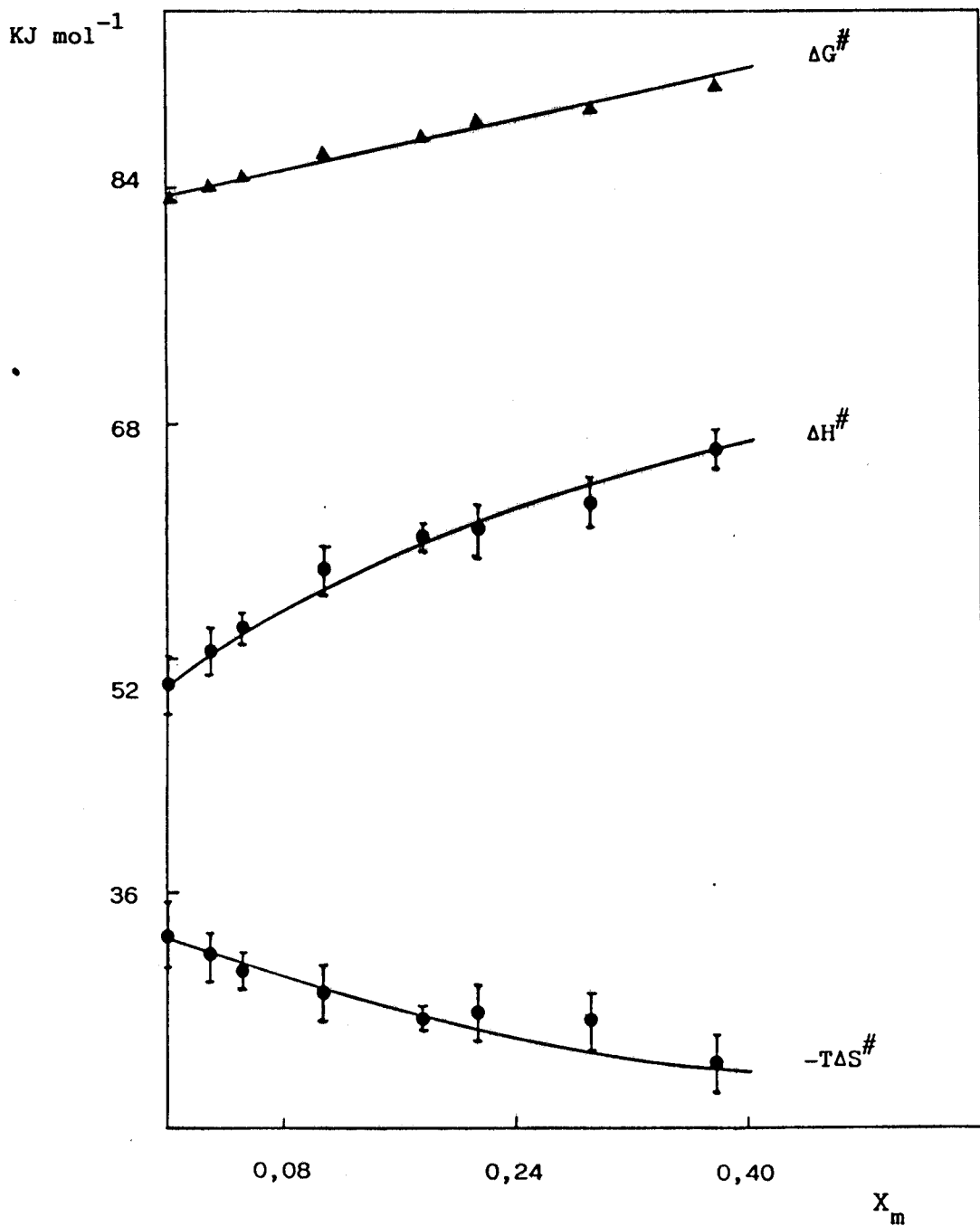


FIGURA 10.- Representación gráfica de los parámetros de activación frente a la fracción molar de codisolvente para la mezcla GLICEROL-AGUA.

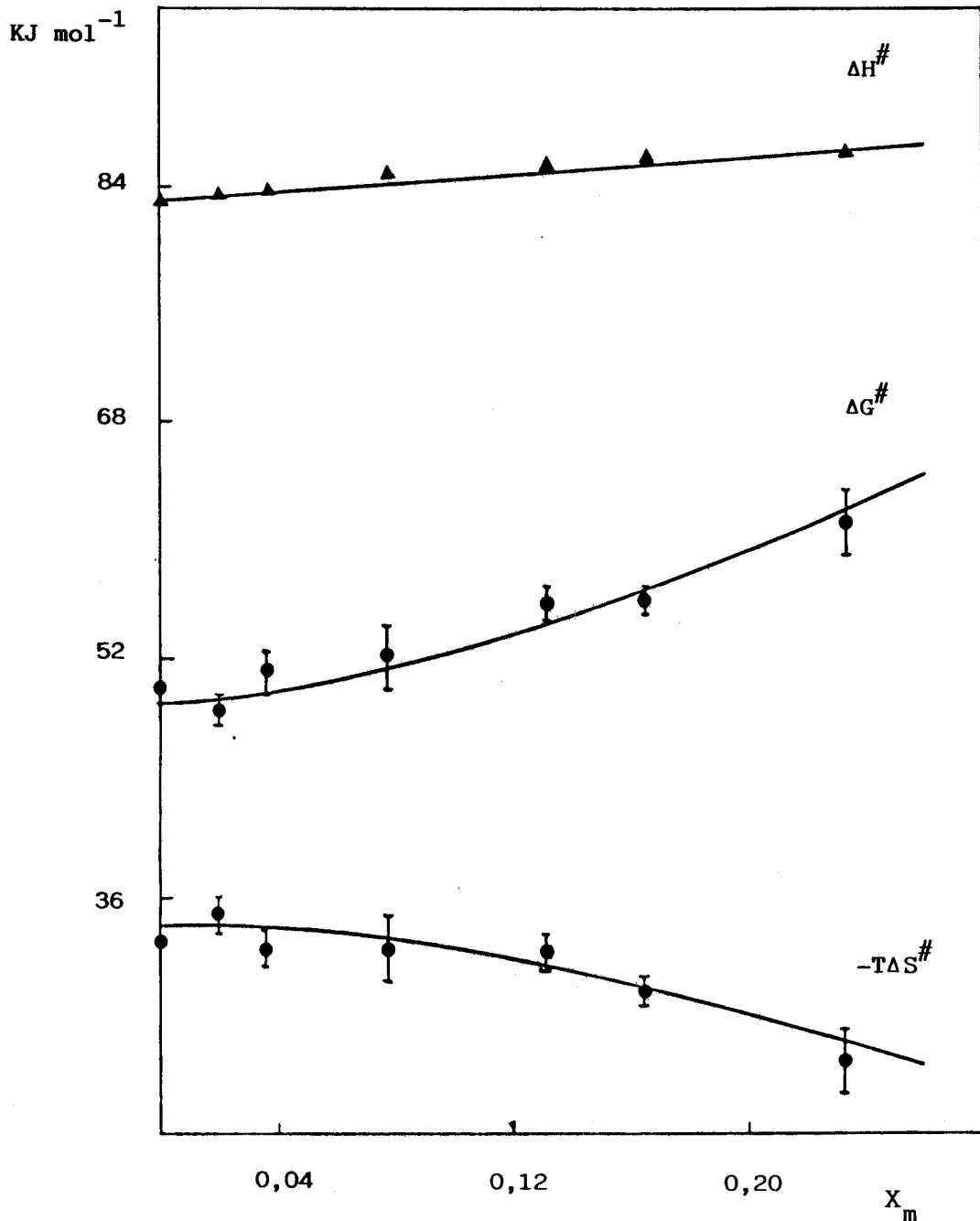


FIGURA 11.- Representación gráfica de los parámetros de activación frente a la fracción molar de codisolvente para la mezcla GLUCOSA-AGUA.

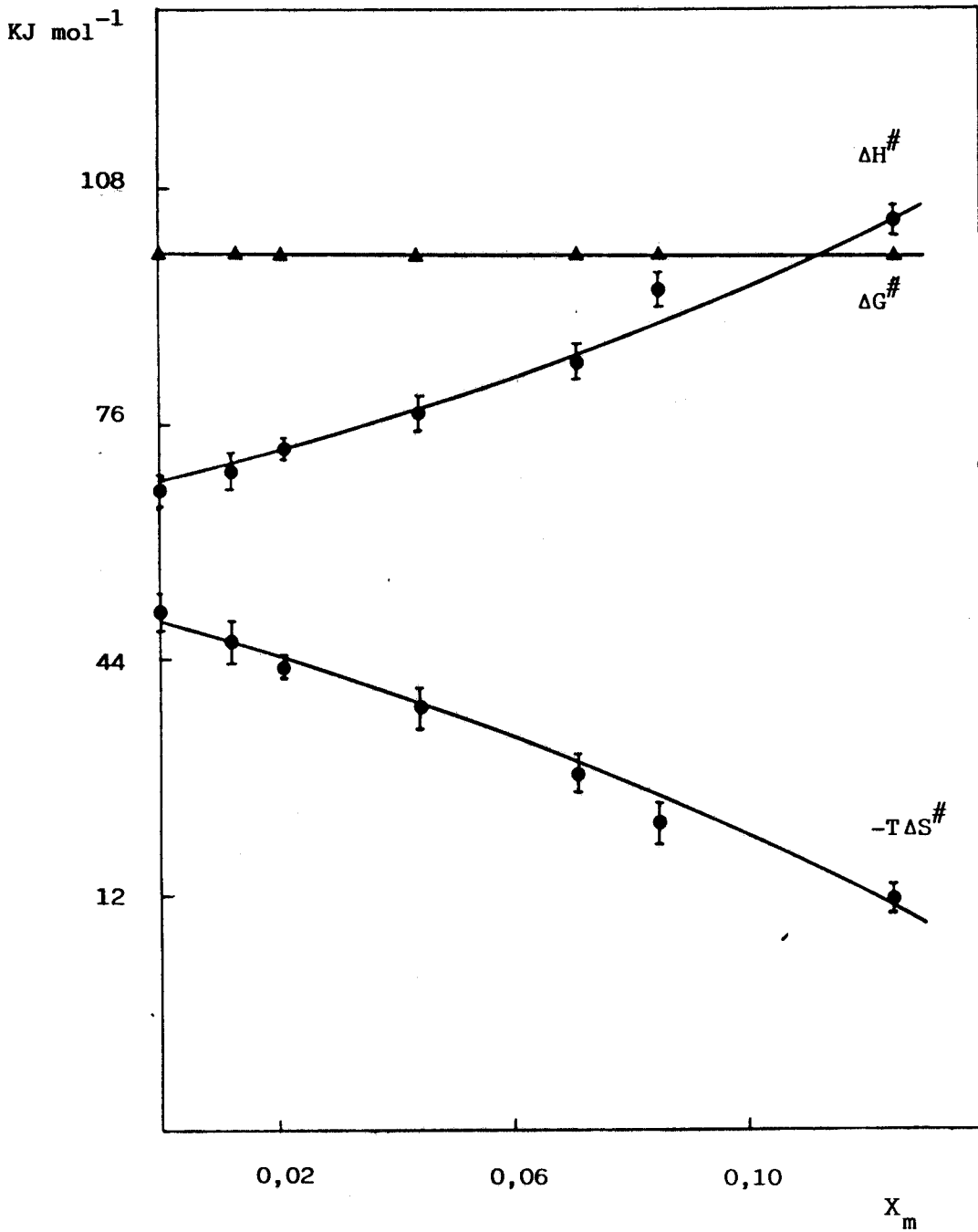
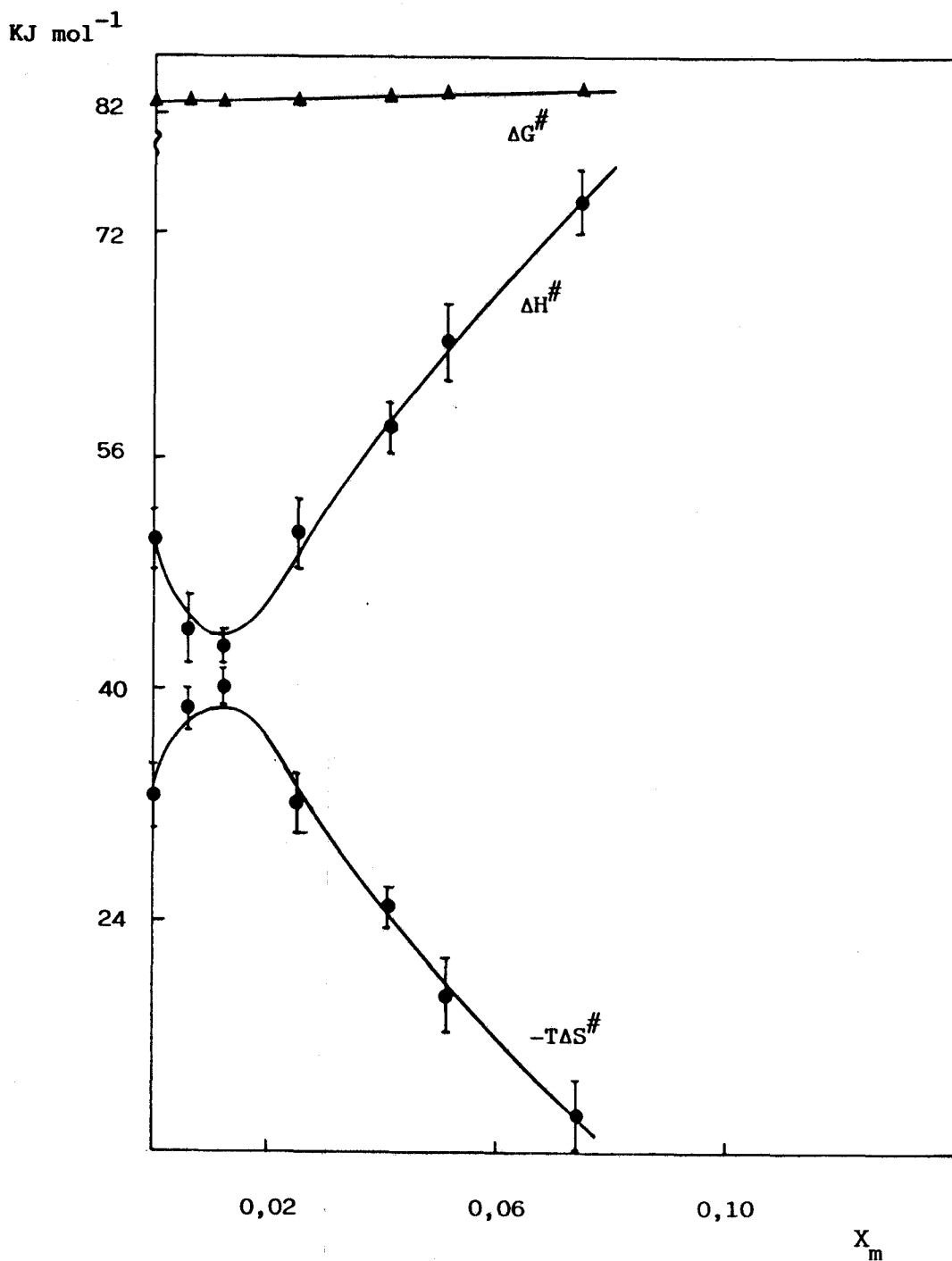


FIGURA 12.- Representación gráfica de los parámetros de activación frente a la fracción molar de codisolvente para la mezcla SACAROSA-AGUA.



$$\text{Donde } A = \frac{1,814 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{50,30}{(DT)^{1/2}} \cdot 10^8 \rho$$

siendo ρ el diámetro medio de los iones. El segundo miembro de la ecuación [5], varía para una fuerza iónica dada con la constante dieléctrica y con la temperatura, por lo que influirá en el valor de la constante de velocidad a pesar de haber trabajado a fuerza iónica constante. Por tanto, hemos creído conveniente eliminar ese término del valor de la constante de velocidad, para asegurar que su variación no es el factor que produce las desviaciones respecto a la teoría electrostática, y a la vez facilitar la comparación entre las distintas reacciones, que por razones de índole experimental se han estudiado a diferentes valores de fuerza iónica.

Para llevar a cabo este cálculo y como no se dispone de valores exactos de ρ , le hemos dado un valor en torno a 3Å, de manera que el término α de la expresión [5], toma un valor de la unidad en todos los casos. Las constantes de velocidad corregidas a fuerza iónica cero se han representado frente a la inversa de la constante dieléctrica en las figuras 13 a 18. Puede verse que las desviaciones de la teoría electrostática siguen manteniéndose, aunque en algunos casos se observan cambios significativos. Por ejemplo en el caso de las mezclas de agua con los azúcares y el terbutanol las correspondientes representaciones para los datos no corregidos a fuerza iónica cero presentaban un punto de

FIGURA 13.- Representación gráfica de k^0 frente a $1/D$
para la mezcla **METANOL-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

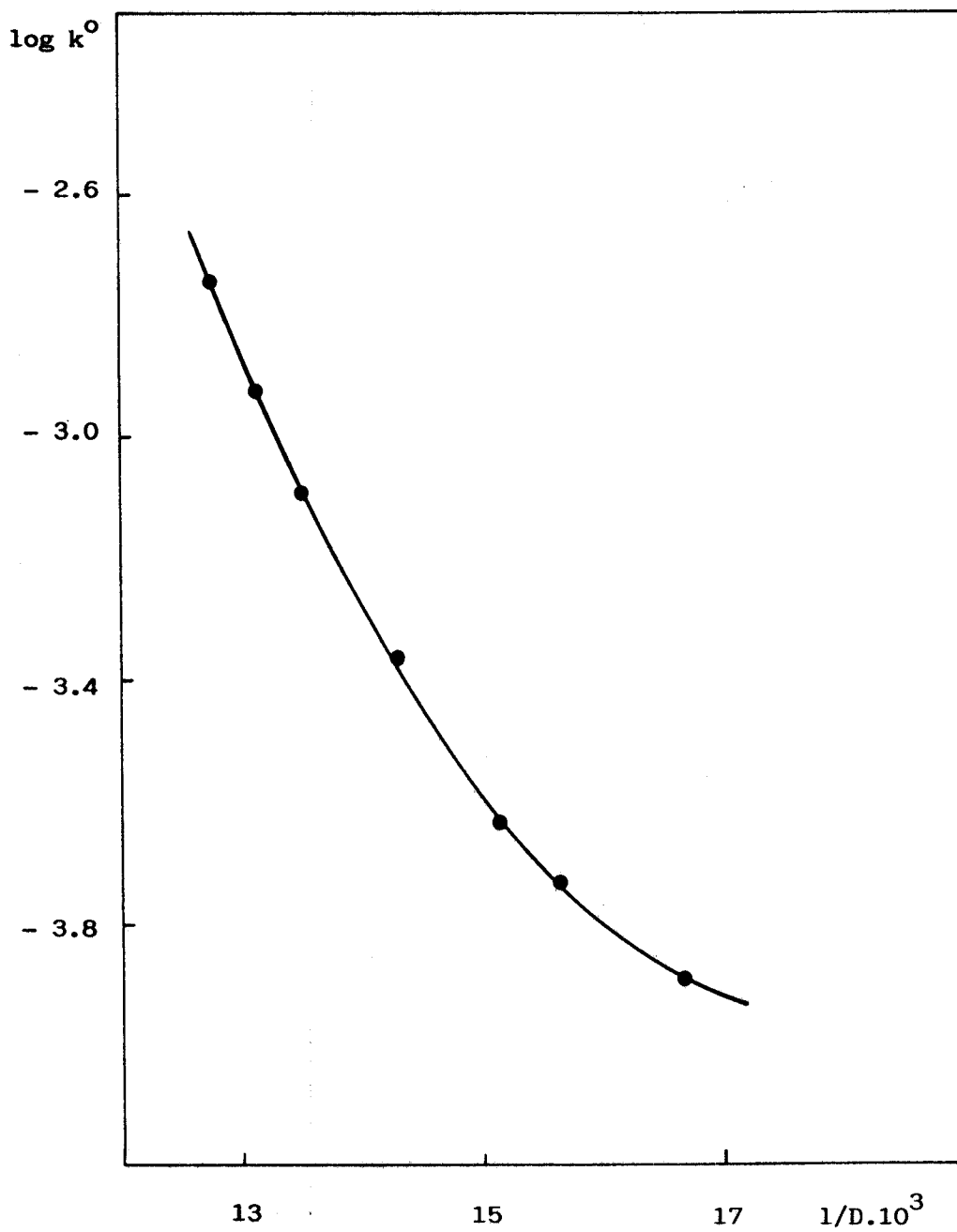


FIGURA 15.- Representación gráfica de k^0 frente a $1/D$
para la mezcla ETILENGLICOL-AGUA a $T = 298$ K

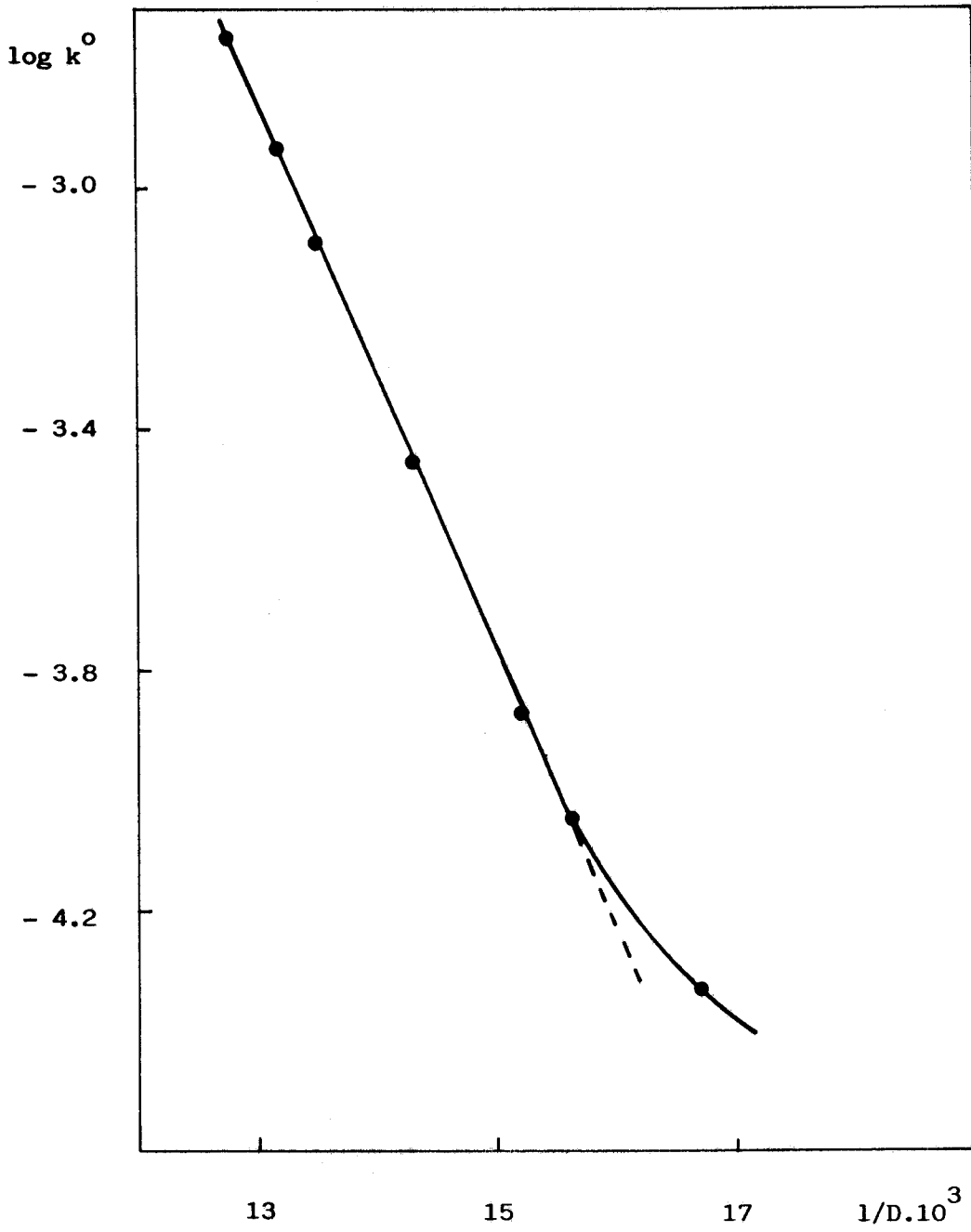


FIGURA 14.- Representación gráfica de k° frente a $1/D$
para la mezcla TERBUTANOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

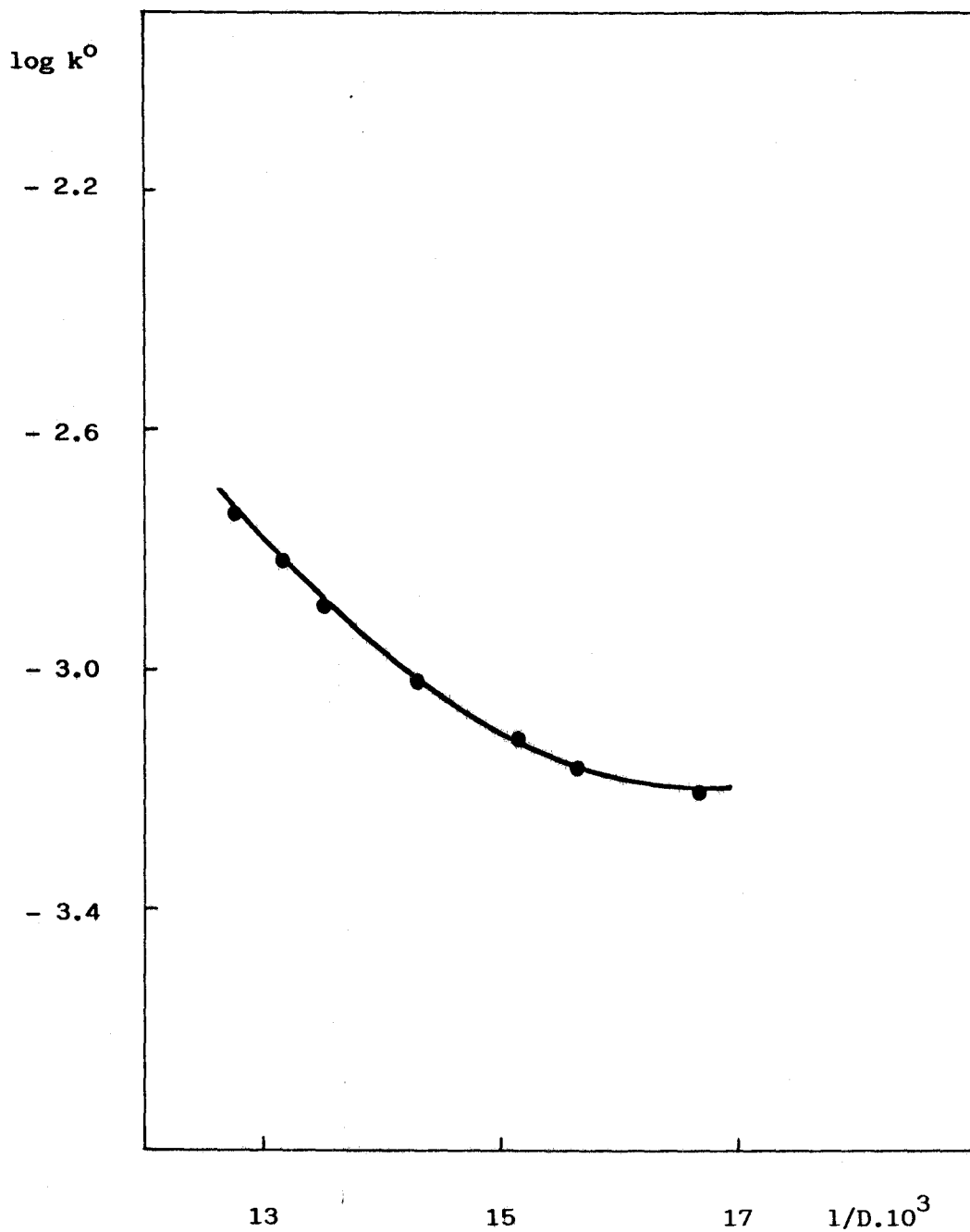


FIGURA 16.- Representación gráfica de k° frente a $1/D$
para la mezcla GLICERINA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

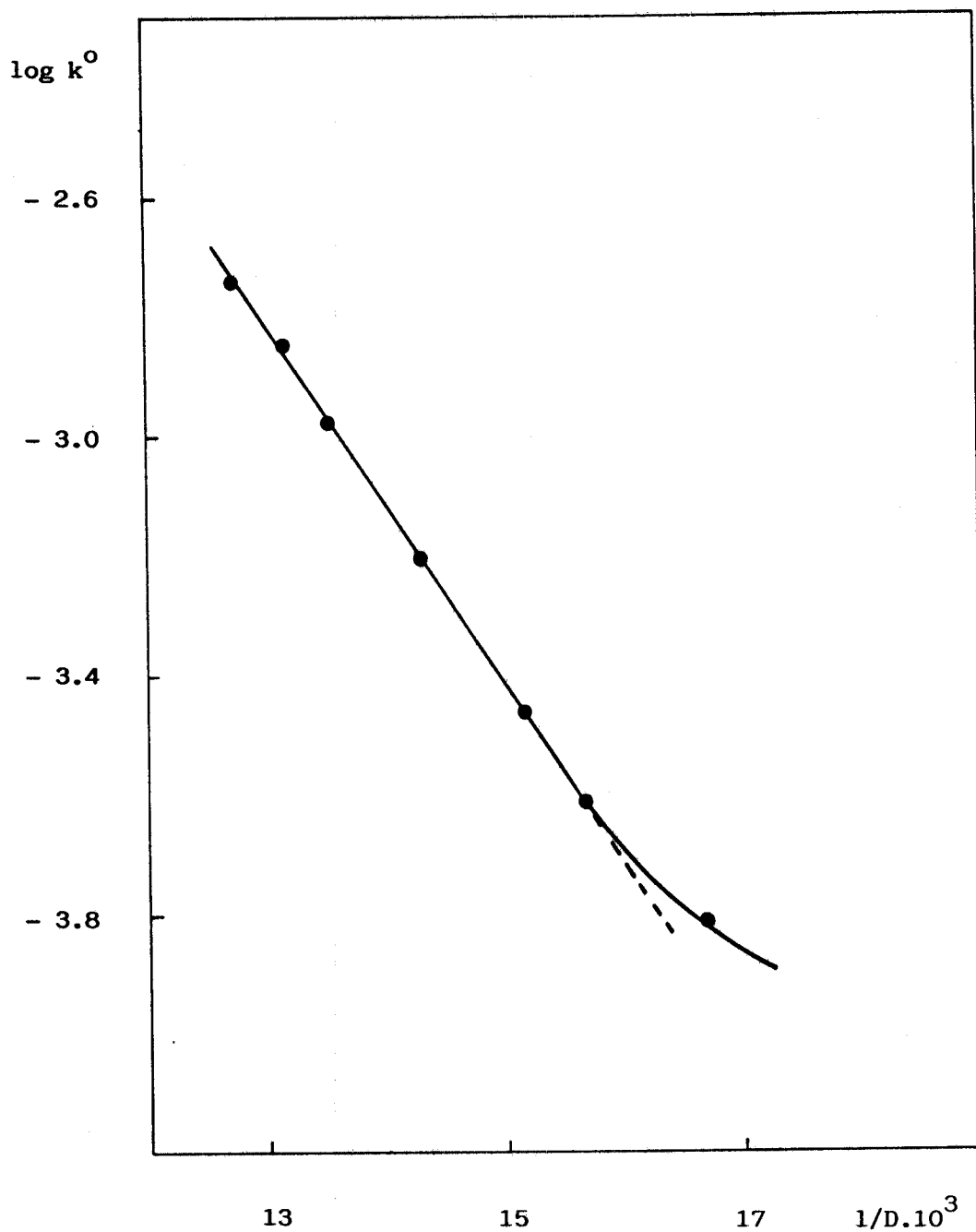


FIGURA 17.- Representación gráfica de k° frente a $1/D$
para la mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

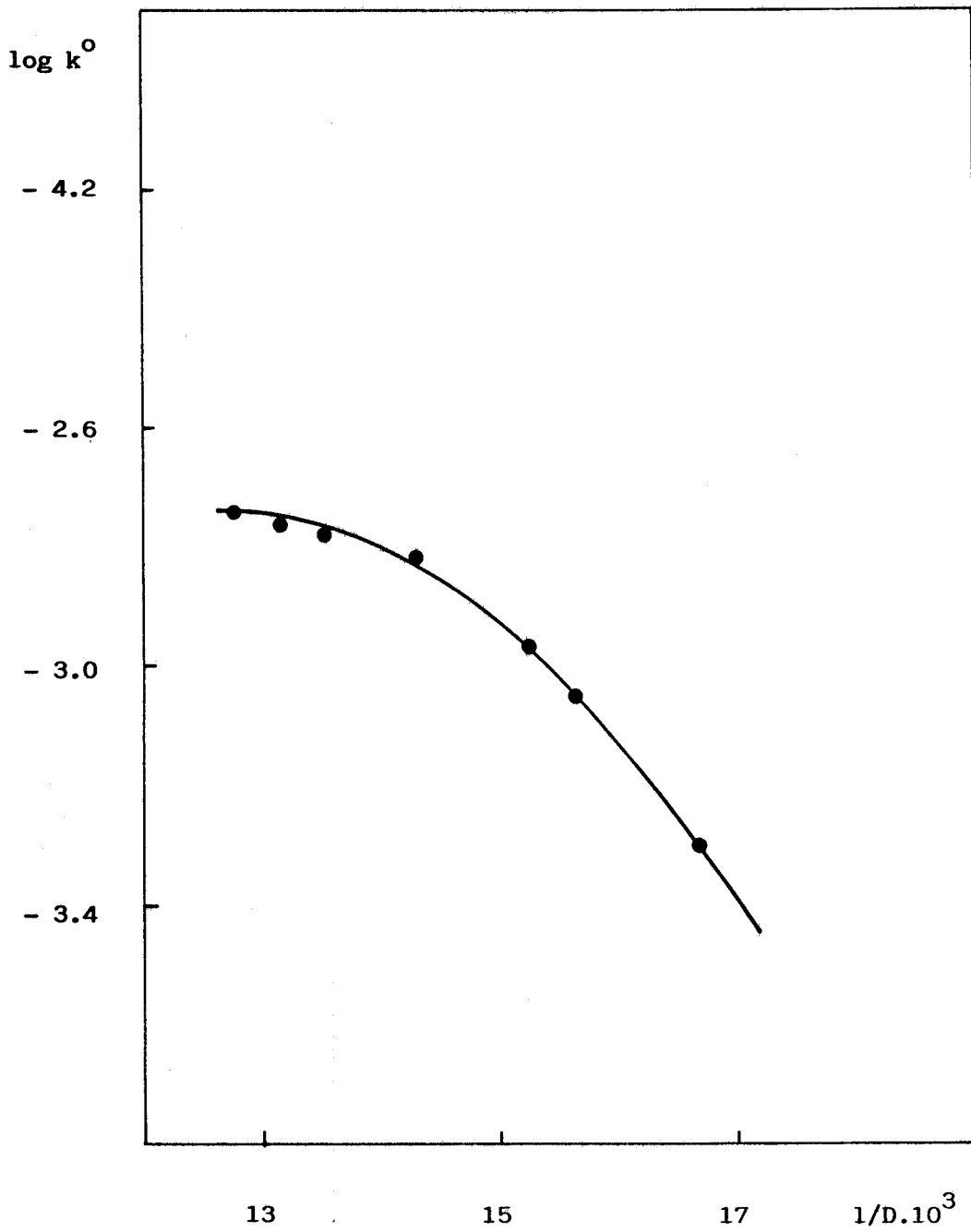
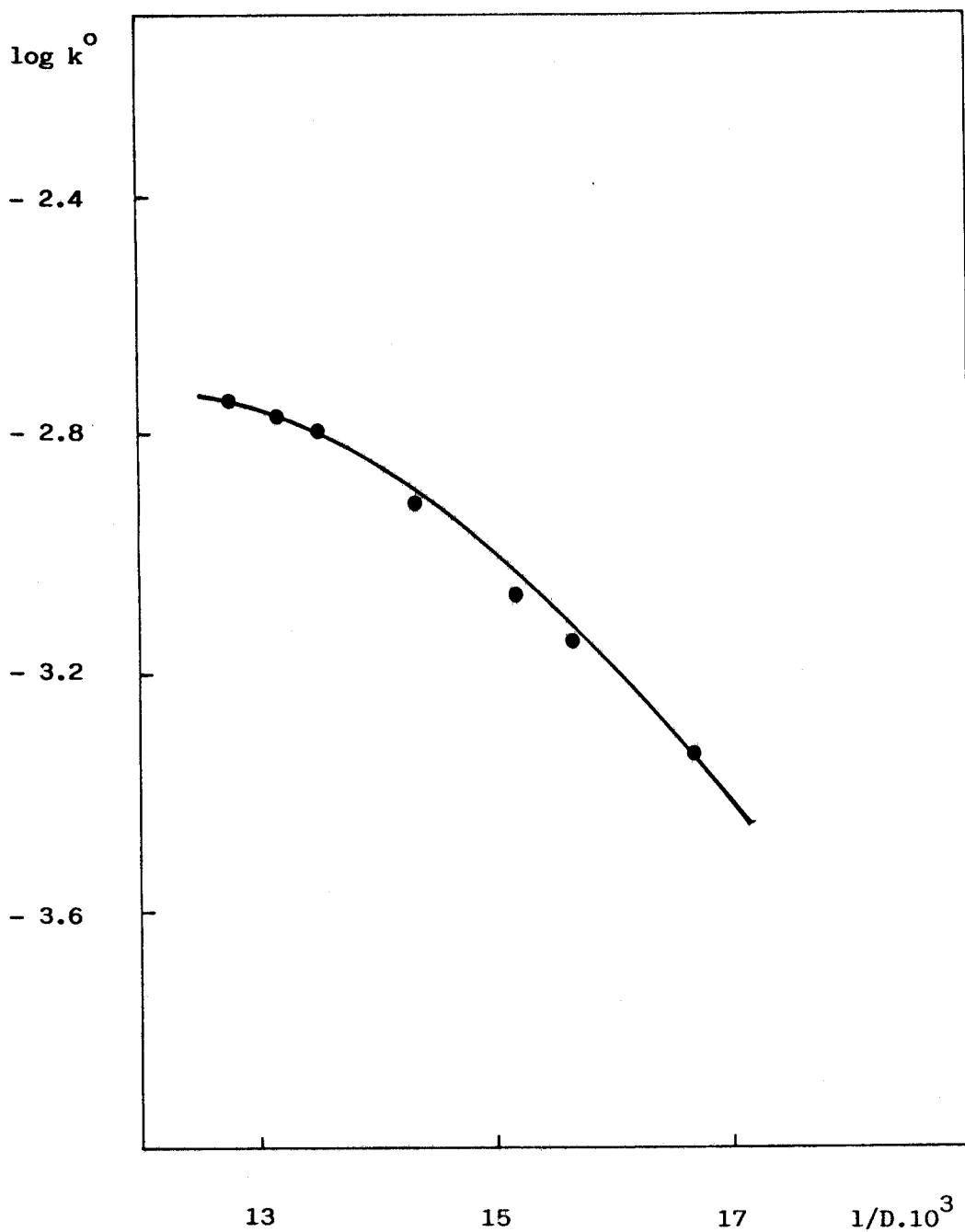


FIGURA 18.- Representación gráfica de k^0 frente a $1/D$
para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$



inflexión. Estos puntos de inflexión han desaparecido, como puede apreciarse, al hacer la corrección de las constantes, de manera que en todos los casos se observa ya una disminución de la constante de velocidad al disminuir la constante dieléctrica. Esto nos permite concluir que el crecimiento de las velocidades de reacción observado en algunos casos al aumentar la concentración de codisolvente en el medio de reacción, se debe al efecto de la fuerza iónica, que superaría, en estos casos, al efecto debido a la constante dieléctrica del medio. En el caso del etilenglicol y la glicerina sigue manteniéndose la curvatura de los últimos puntos y no se observan cambios importantes.

En cuanto a las energías de activación, obtenidas con los valores de las constantes corregidas, muestran las mismas anomalías existentes antes de la corrección.

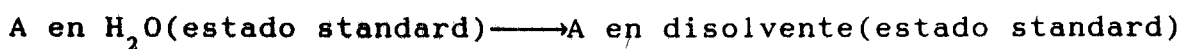
Los resultados obtenidos para las constantes de velocidad a fuerza iónica cero nos han permitido calcular los correspondientes valores de energía libre de activación, $\Delta G_{I=0}^{\#}$ en la forma habitual:

$$\Delta G_{I=0}^{\#} = RT \left\{ \ln \frac{k T}{h} - \ln k^{\circ} \right\} \quad [6]$$

Dichos valores que se encuentran recogidos en la tabla XI, corresponden a:

$$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} = \Delta G_{mezcla}^{\#} - \Delta G_{agua}^{\#}$$

Puede verse en la tabla , que los $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ crecen en forma monótona al aumentar la concentración de codisolvente, lo que corresponde a una disminución de k al disminuir la constante dieléctrica. Esta disminución sin embargo, no se corresponde con lo que cabría esperar de acuerdo con el modelo primitivo de disolución de electrolito. En efecto, aparecen efectos específicos que no están previstos en dicho modelo, que como vimos anteriormente, usa como único parámetro la constante dieléctrica del medio. Esos efectos específicos han de atribuirse a peculiaridades, debidas al codisolvente, en la solvatación de los participantes. Esas peculiaridades, se reflejan en las variaciones de las energías libres de transferencia de dichos participantes, esto es, en las variaciones de la energía libre correspondiente al proceso:



Un valor positivo de la energía libre , ΔG_t° , correspondiente al proceso anterior supone que el ion se desestabiliza al pasar del agua al disolvente, y viceversa. Los datos de ΔG_t° para los reactivos, el estado inicial y el estado de transición aparecen también recogidos en la tabla XI.

Los valores de ΔG_t° del estado inicial, IS, son la suma de los correspondientes a los reactivos y los valores del estado de transición, TS, se han calculado a partir de la igualdad:

$$\left[\Delta G_t^\circ \right]^{TS} = \delta \Delta G_{I=0}^\# + \left[\Delta G_t^\circ \right]^{IS}$$

En las figuras 19 a 30, se encuentran representadas la variaciones de los ΔG_t° de los reactivos, de los estados iniciales, de los estados de transición y de los $\delta \Delta G_{I=0}^\#$ frente a la inversa de la constante dieléctrica.

La consideración de los datos de transferencia pone de relieve las peculiaridades en la solvatación a que aludiamos anteriormente. Así en el caso del metanol, (fig.19 y 20), los dos reactivos, el estado inicial y el estado de transición resultan desestabilizados ($\Delta G_t^\circ > 0$). Estas desestabilizaciones crecen al disminuir la constante dieléctrica y varían linealmente con $1/D$, desde un punto de vista cualitativo, de acuerdo con el modelo primitivo. El punto correspondiente a la constante dieléctrica más baja, se desvía de la linealidad, lo que podría deberse a un cambio en la primera zona de solvatación de los reactivos (y del estado de transición), esto es, para esa proporción de codisolvente algunas moléculas de metanol, podrían sustituir al agua como solvatantes inmediato de los reactivos. La consideración de

FIGURA 19. - Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos, para la mezcla **METANOL-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

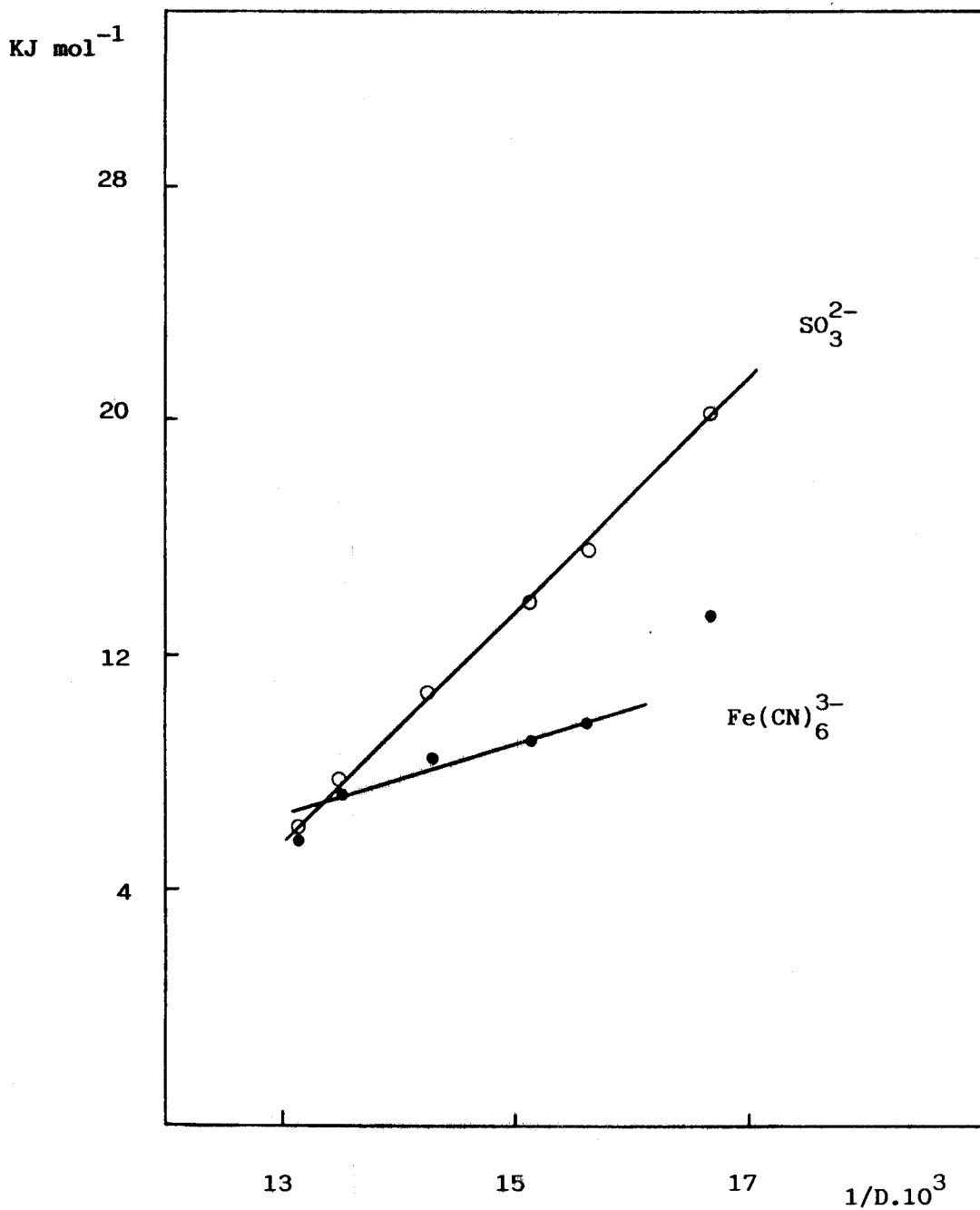
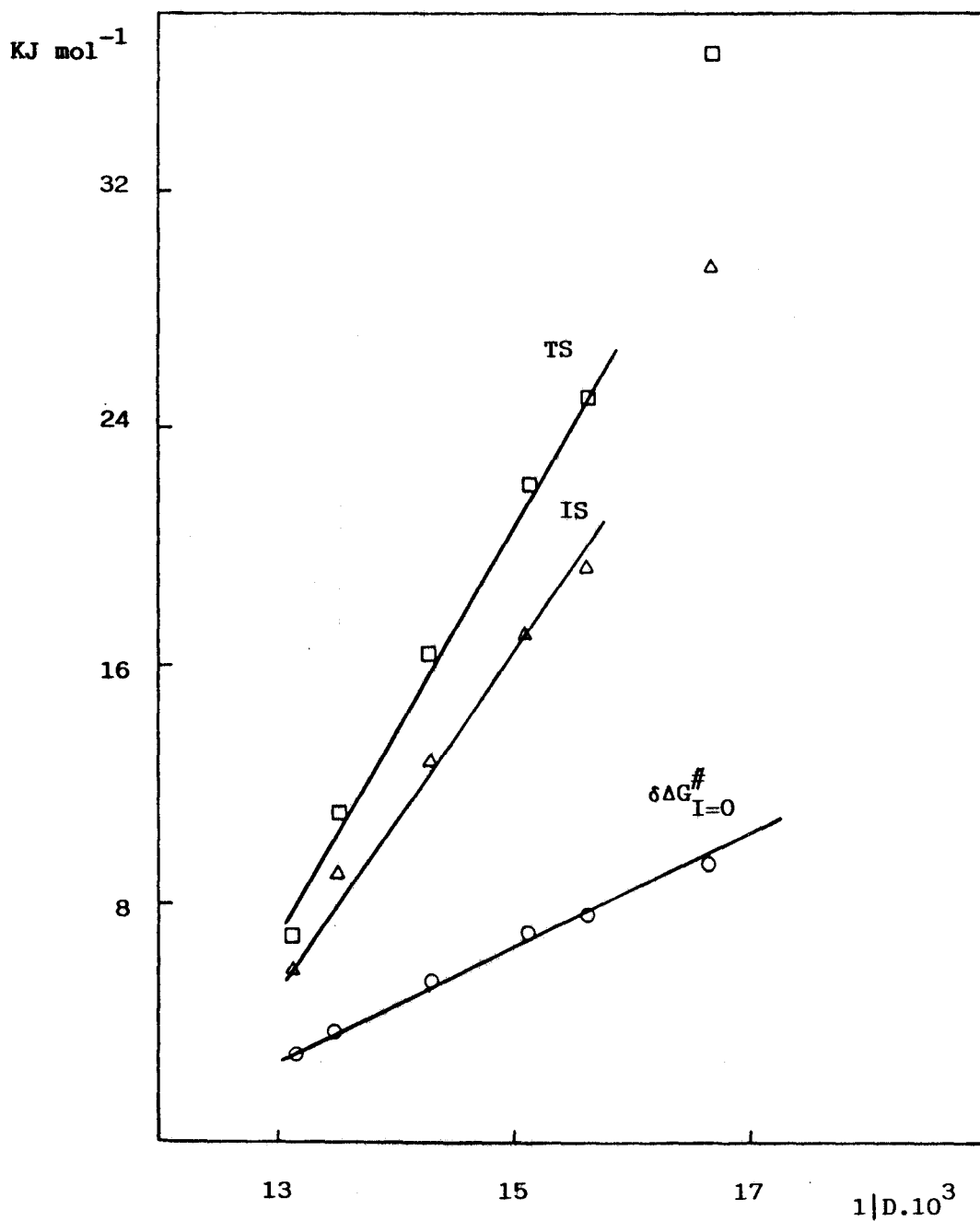


FIGURA 20.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla METANOL-AGUA a $T = 298$ K.



la tabla XI pone de relieve que pese a su mayor carga, el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se desestabiliza menos que el SO_3^{2-} , lo que podría deberse al carácter hidrófobo de este ion, igual que el metanol. Esta circunstancia, se acusa claramente en la figura 19. En ella, puede verse cómo las variaciones de ΔG_t° para el sulfito, son lineales, incluso en el caso del último punto, pero no sucede lo mismo para el ferricianuro. Si aceptamos que la pérdida de linealidad, se debe a la sustitución del agua por el metanol en la solvatación de los iones, debe concluirse que este codisolvente sustituye al agua en la solvatación del ferricianuro, pero no en la del sulfito, al menos para las concentraciones ensayadas por nosotros. Esto estaría de acuerdo, con el hecho de que el codisolvente y el ferricianuro son ambos hidrofóbicos y el sulfito hidrofílico.

Lo que acabamos de indicar, se confirma, considerando los datos del terbutanol, (fig. 21 y 22). Este codisolvente fuertemente hidrofóbico, provoca incluso una estabilización del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y del estado de transición (que es también hidrofóbico aunque menos que el ferricianuro). pero origina una clara desestabilización del sulfito. De acuerdo con ello, los mínimos que se observan en ΔG_t° para los estados iniciales y de transición, deben achacarse al carácter hidrófobo de dichos estados, más marcado en el estado inicial en el que el ferricianuro, ofrece toda su periferia al disolvente. Hay que hacer notar que estos comportamientos en los estados iniciales y de transición, se compensan dando lugar a un comportamiento monótono de $\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$.

El caso del etilenglicol, (fig. 23 y 24), resulta

FIGURA 21.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla TERBUTANOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

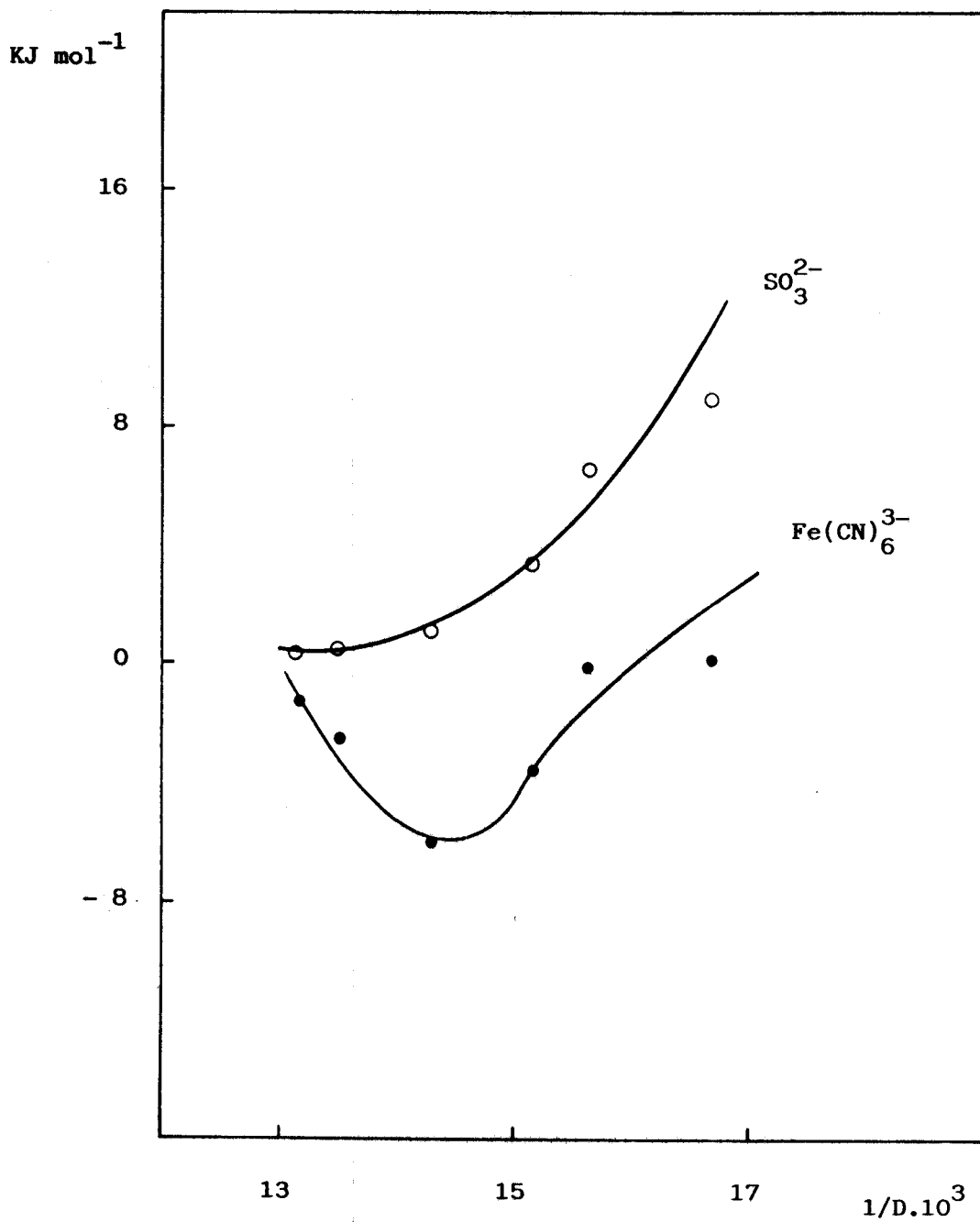


FIGURA 22.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla TERBUTANOL-AGUA a $T = 298$ K

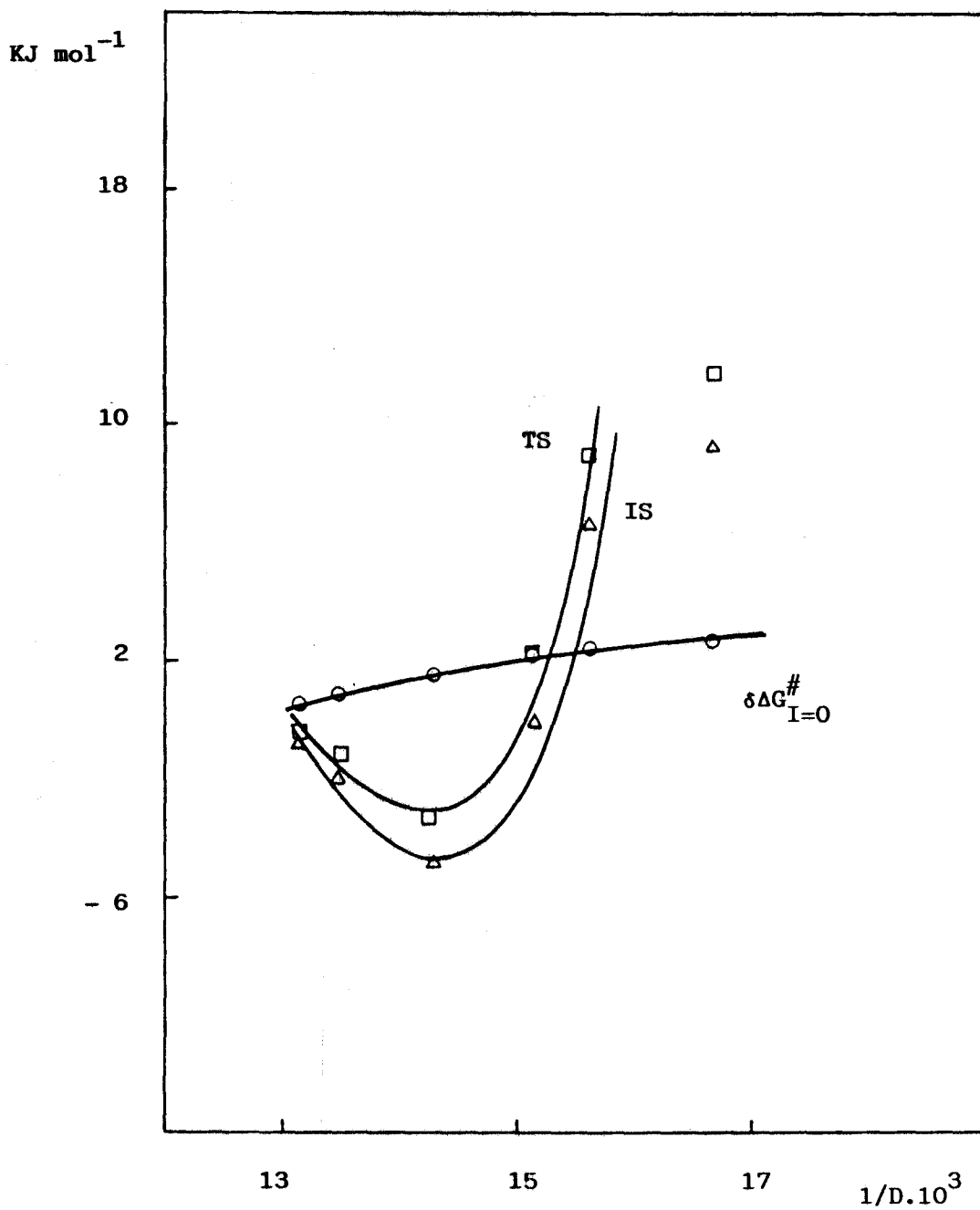


FIGURA 23.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla **ETILENGLICOL-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

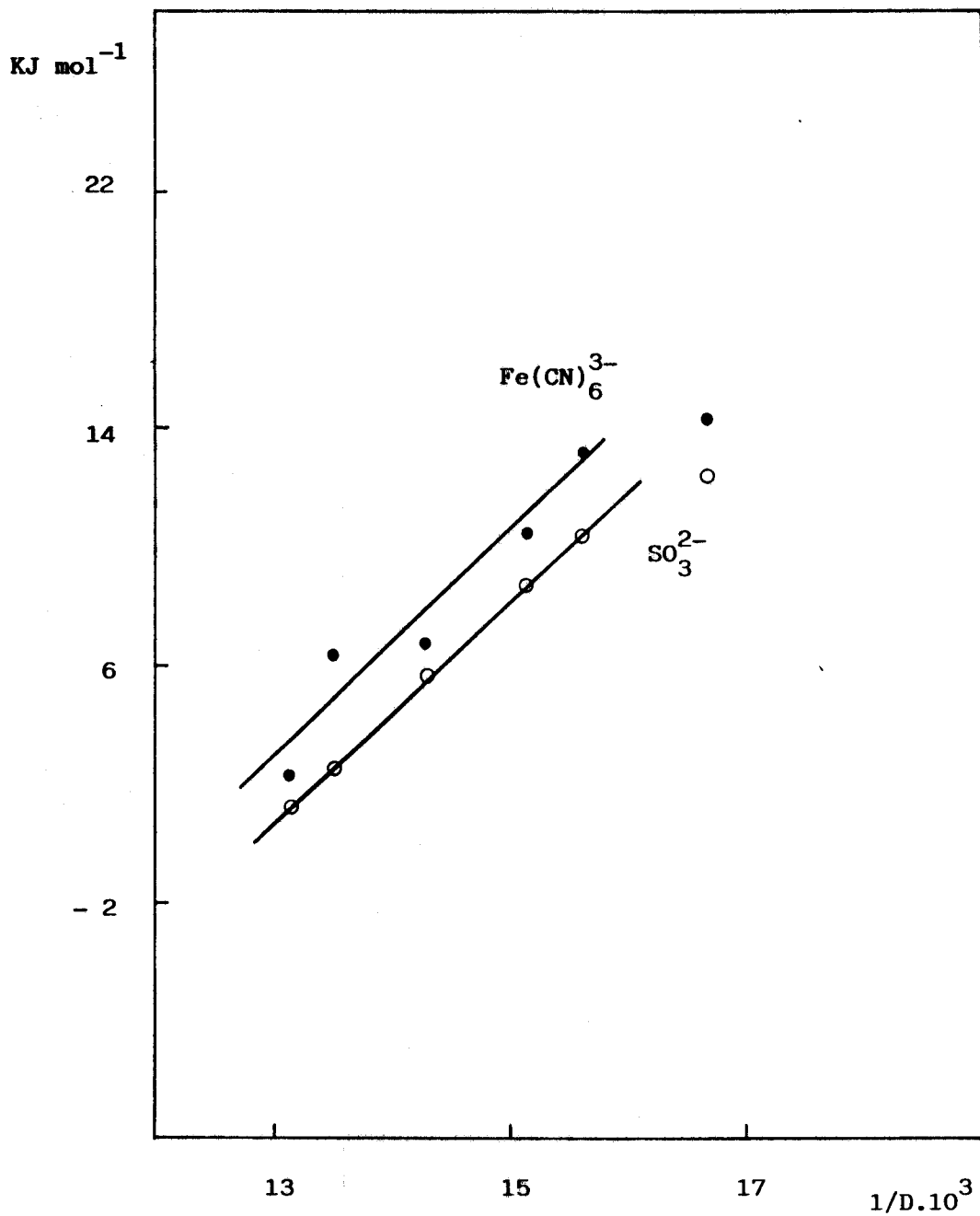
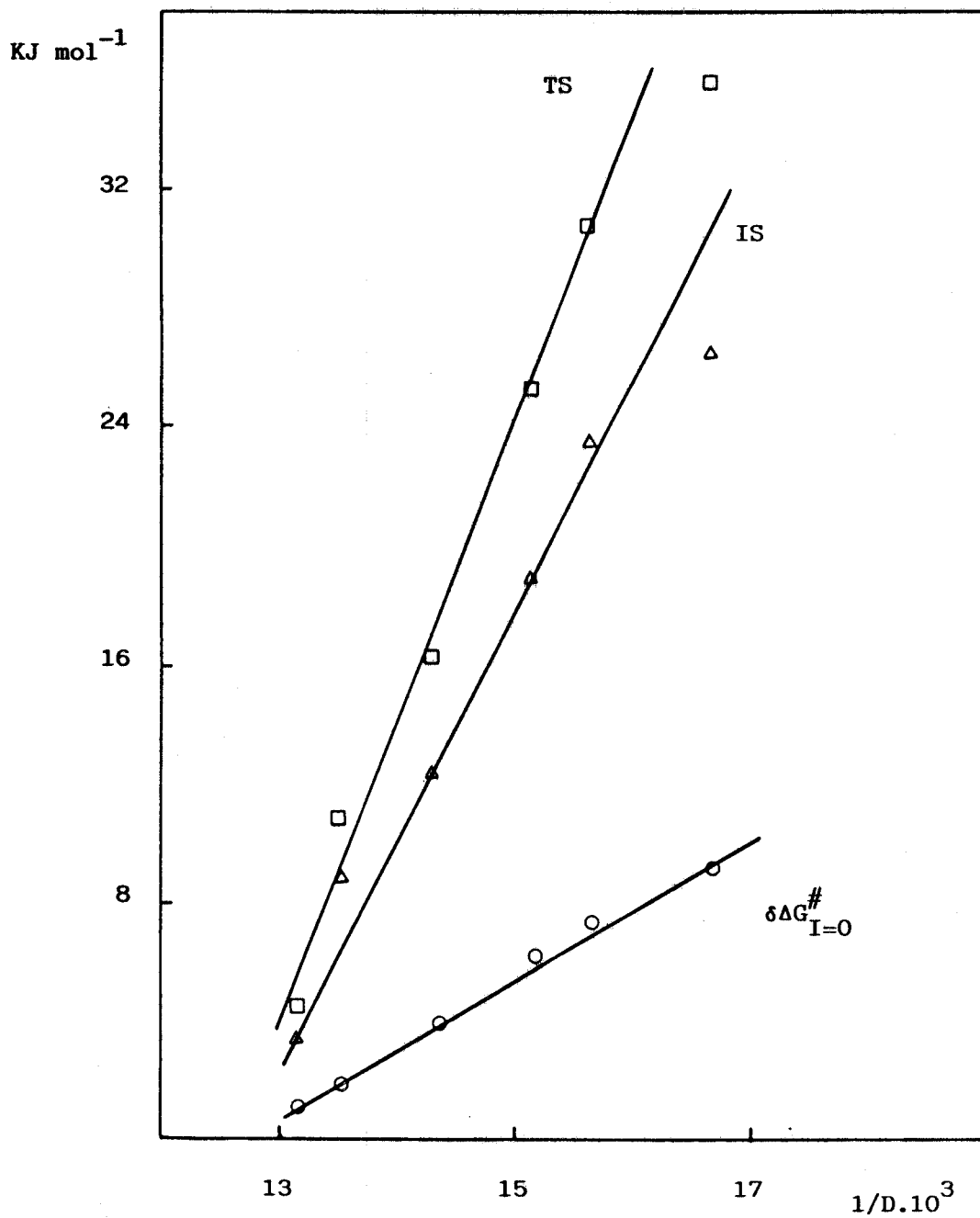


FIGURA 24.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **ETILENGLICOL-AGUA** a $T = 298$ K



similar al metanol, es decir, se observa una desestabilización monótona del estado inicial, del estado de transición y de ambos reactivos. En este caso, sin embargo, el ferricianuro está más desestabilizado que el sulfito, como corresponde a su carga mayor, aunque no en la proporción que cabría esperar (9/4). Un carácter hidrofóbico menor de este codisolvente respecto del metanol podría justificar el comportamiento que se observa.

En el caso del glicerol, (fig. 25 y 26), se observa que $\delta AG_{I=0}^{\#}$ es lineal, como sucede en el metanol y en el etilenglicol. No obstante, existen marcadas diferencias entre este disolvente y los otros dos. En primer lugar, la variación lineal de $\delta AG_{I=0}^{\#}$ no resulta de una variación lineal de los AG_t° de los estados iniciales y de transición, sino de una compensación entre dos variaciones no lineales de AG_t° . Además, en este caso el glicerol, es capaz de estabilizar inicialmente a ambos reactivos, más al hidrófobo, lo que en cierta forma le asemeja al terbutanol. No obstante, también muestra diferencias con aquel disolvente. Para el terbutanol, la reactividad parece estar controlada fundamentalmente por el ferricianuro, mientras que en este caso, parece ser el sulfito el controlante de la velocidad. Debe señalarse que este codisolvente tiene tres grupos hidrófobos (dos grupos metilo y un grupo metileno) y tres grupos hidrófilos. Quizás por ello, su comportamiento es intermedio entre los anteriores codisolventes.

El comportamiento de los azúcares es relativamente parecido entre sí (fig.27 a 30). Se observa una pequeña

FIGURA 25.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298\text{ K}$

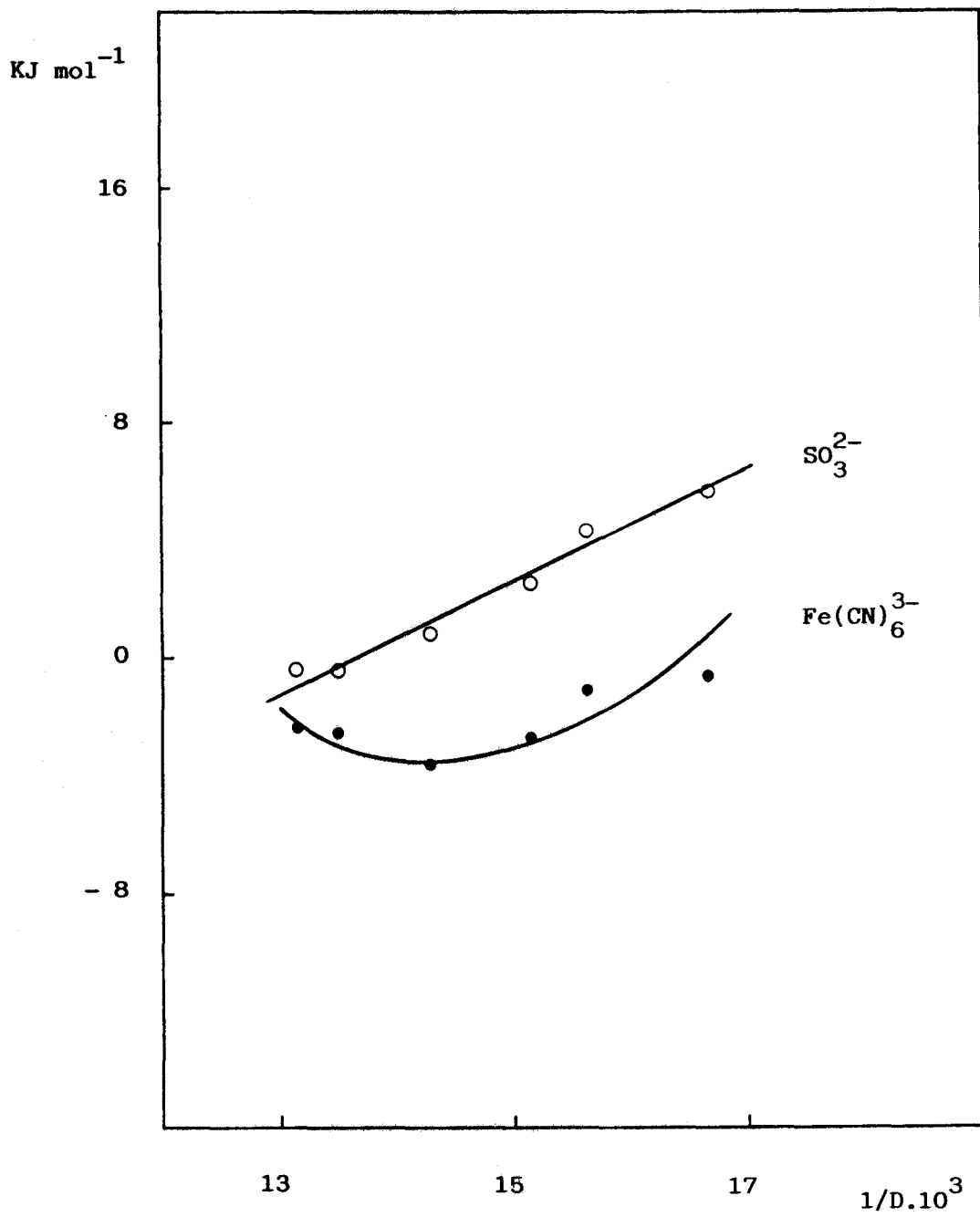
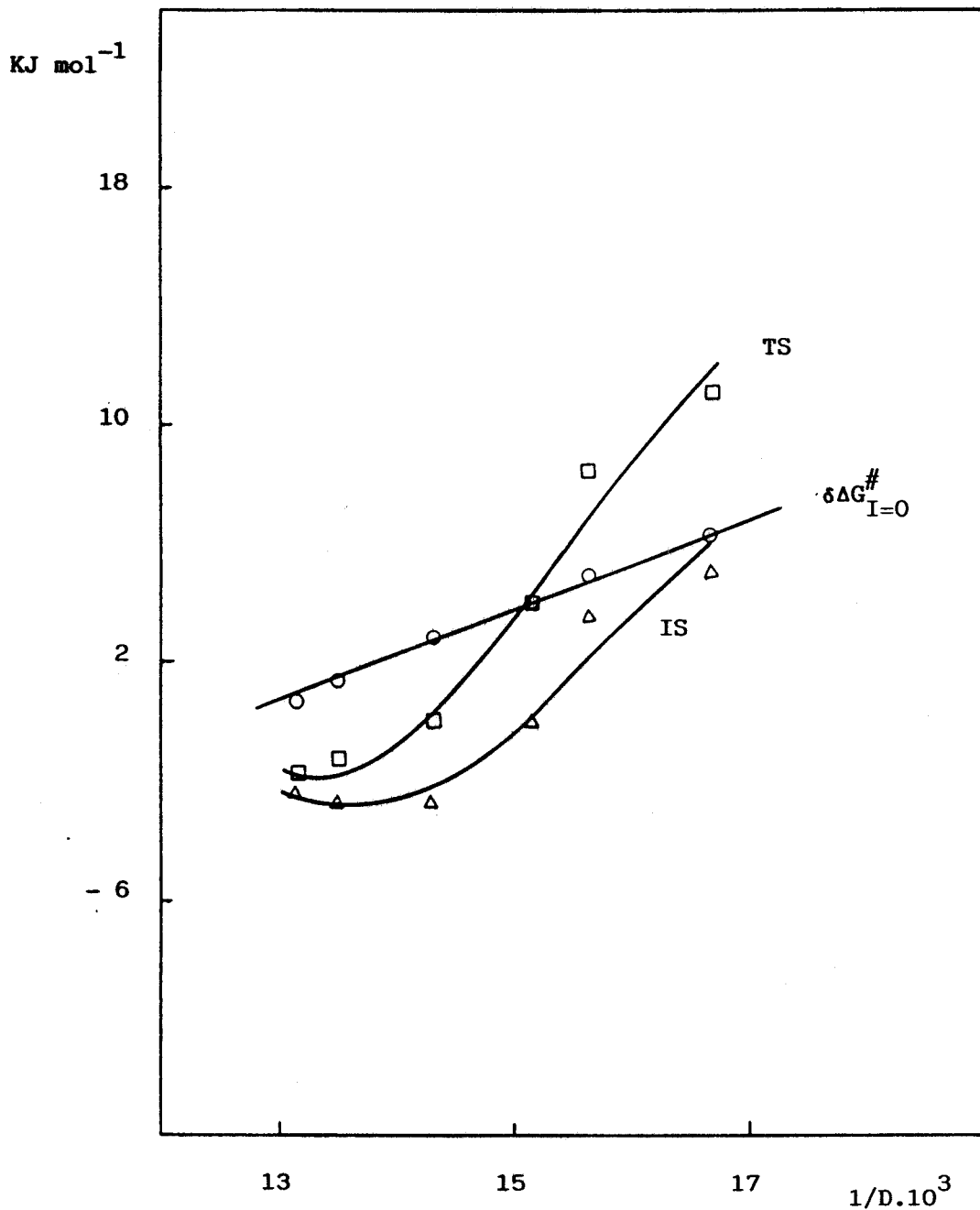


FIGURA 26.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298$ K



variación en los $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, una estabilización de ferricianuro y una desestabilización del ión sulfito. La pérdida de estabilidad de éste último, es más marcada en la glucosa y la estabilización del oxidante en la sacarosa. Ello se traduce en una variación mucho menor de ΔG_t° para el estado inicial en la sacarosa y lo mismo sucede para el estado de transición. Es de destacar que la variación de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ es también pequeña en el caso del terbutanol, pese al carácter (hidrofóbico) muy diferente de este disolvente respecto de los azúcares (hidrófilos). Pese a ello, los reactivos parecen seguir comportamientos similares. Esta circunstancia, indica la complejidad de las mezclas agua + codisolvente, en las que comportamientos similares, pueden resultar como consecuencia de compensaciones entre distintos y diferentes efectos. Por ejemplo, parece razonable sugerir, que la desestabilización del sulfito podría tener su origen en el caso del terbutanol en el carácter hidrofóbico de éste y en el caso de los azúcares en una deshidratación originada por la hidratación de los azúcares. No resulta fácil, sin embargo, dar una explicación de la estabilización del ferricianuro por los azúcares.

Respecto a los parámetros de activación que ya discutimos anteriormente, parecen corroborar la idea de que los azúcares, forman un grupo aparte en el conjunto de los codisolventes estudiados. En efecto, en el caso de éstos se produce un marcadísimo aumento en las energías y entropías de activación. Ello parece sugerir que tal vez, las oscilaciones en ΔG_t° de los estados iniciales y de transición

se deban a errores experimentales , al menos en parte. No sucede lo mismo con los otros disolventes en los que en algunos casos se observan variaciones difíciles de interpretar por estar casi comprendidas en los márgenes de error calculados. No obstante cabe destacar, el claro aumento de la energía de activación correspondiente al último punto en el caso del metanol, que coincide con la variación brusca de ΔG_t° a que anteriormente nos referimos. En consecuencia éste salto si parece tener un significado real.

FIGURA 27.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

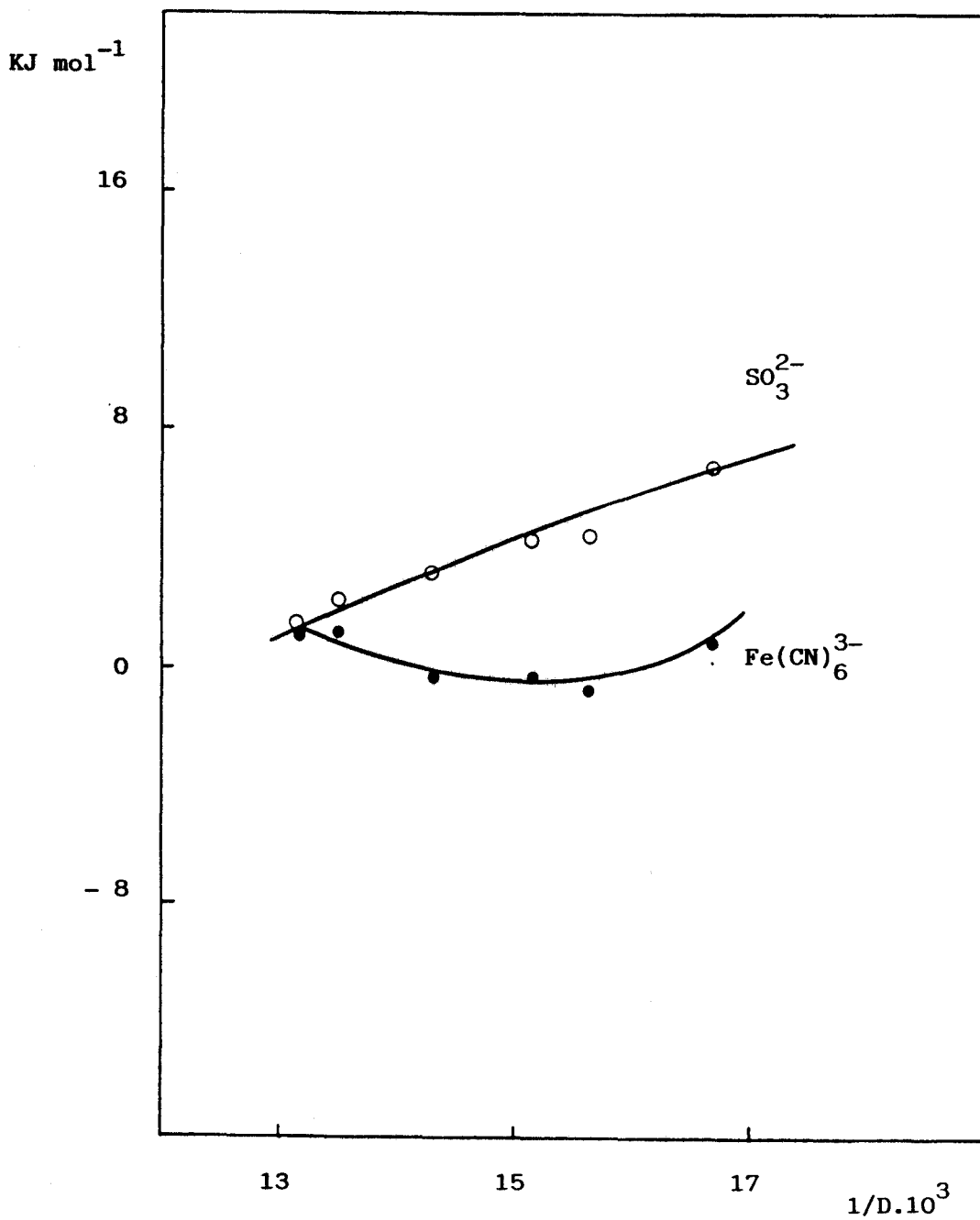


FIGURA 28.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298$ K

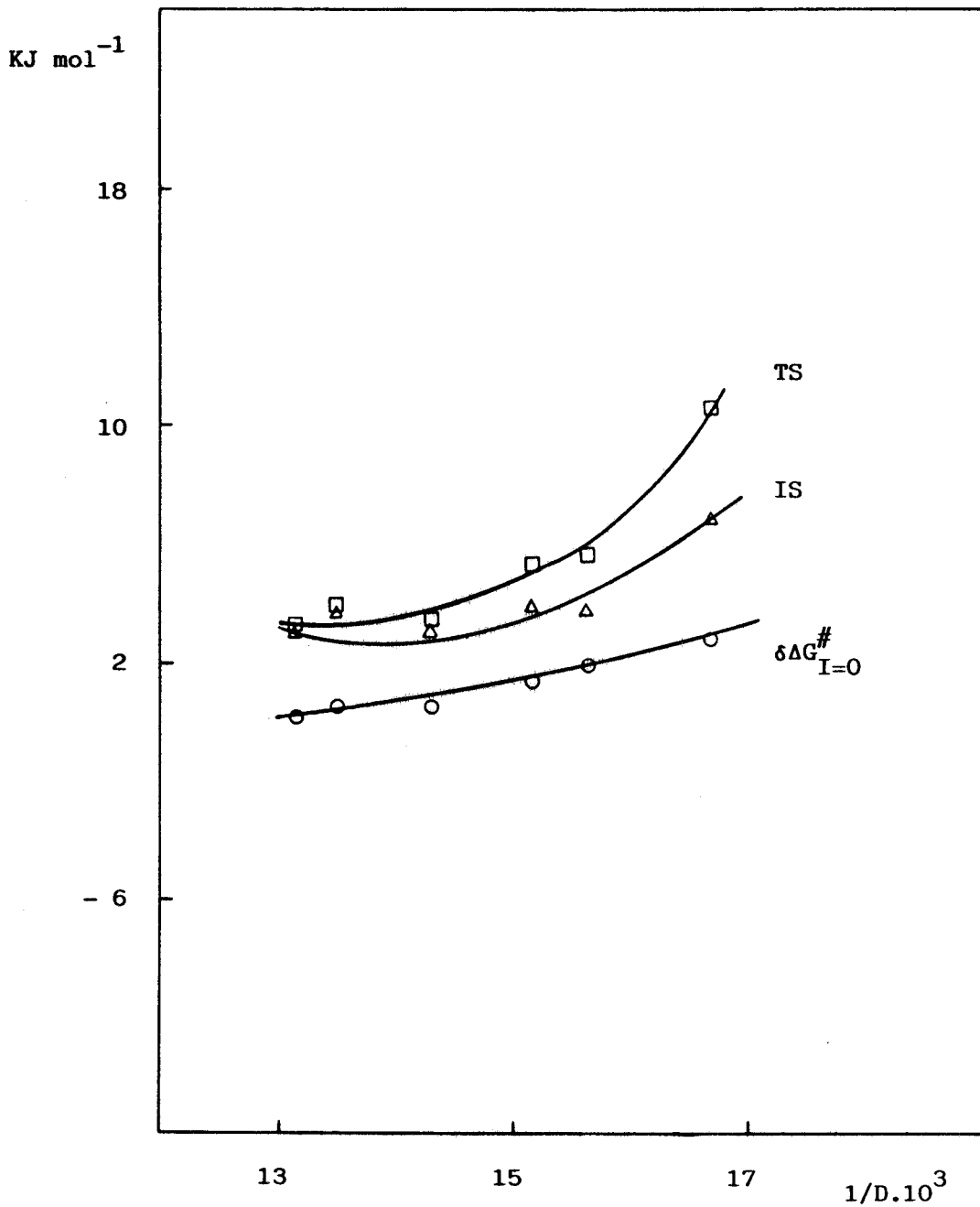


FIGURA 29.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298\text{ K}$

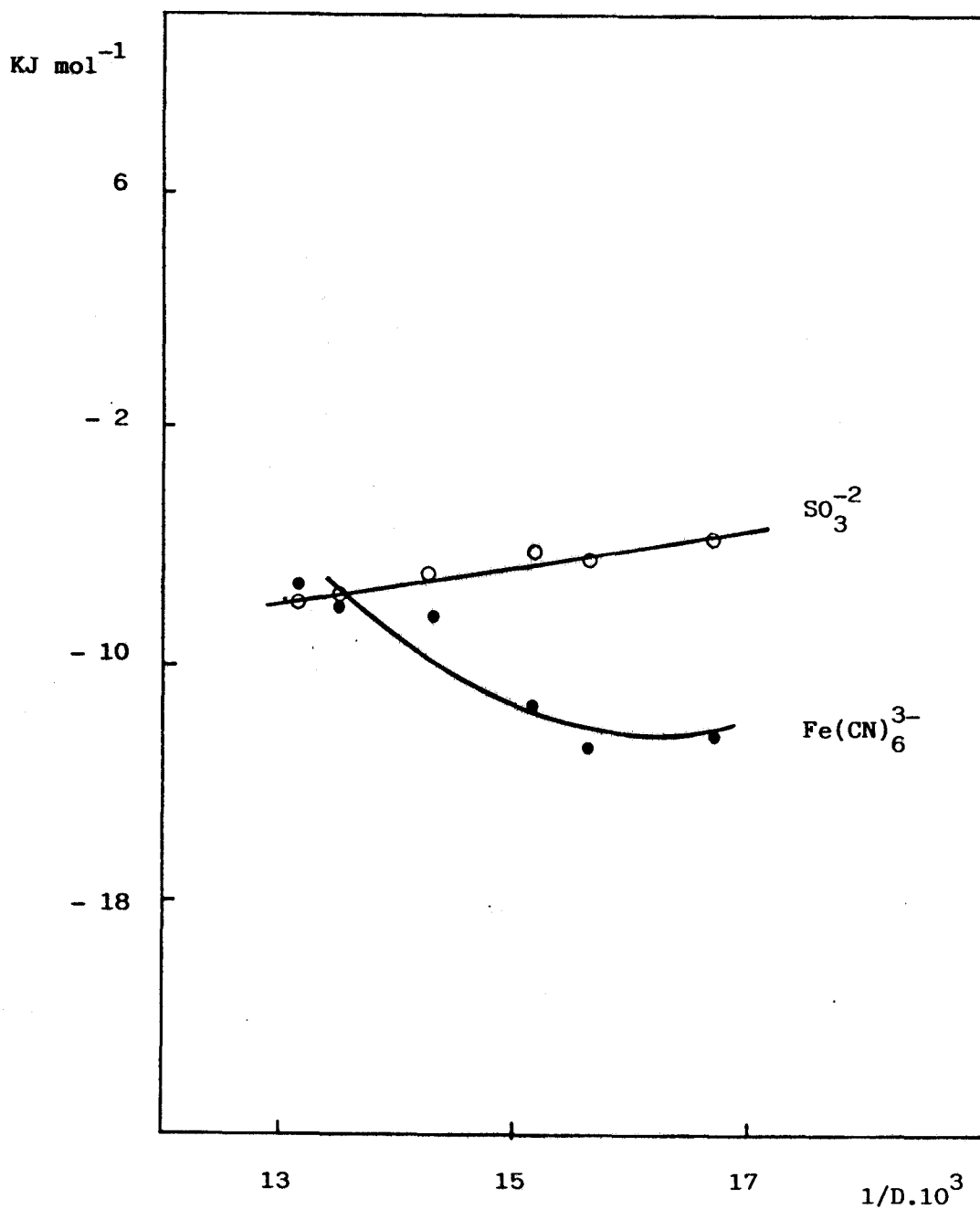


FIGURA 30.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

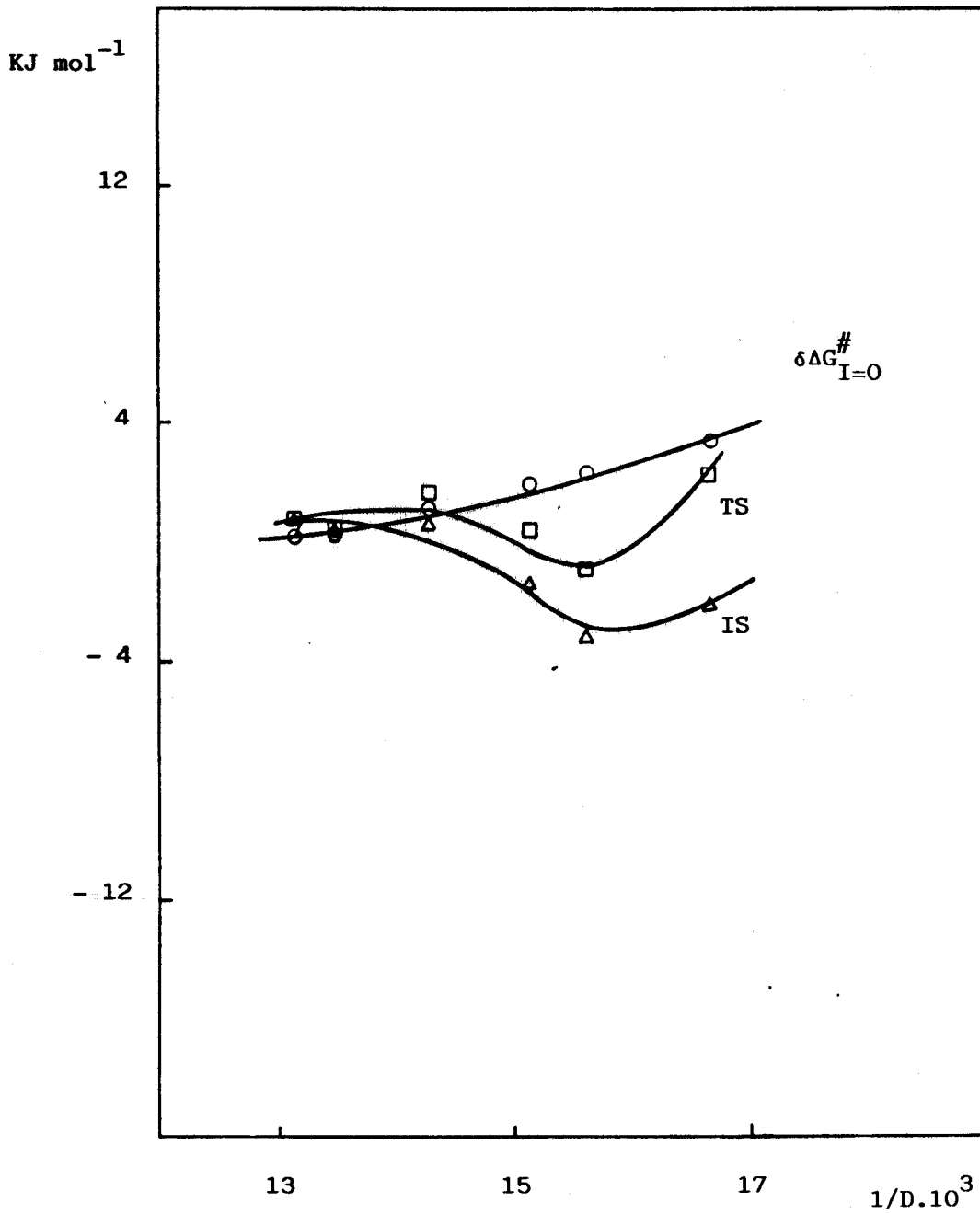


TABLA XI.- REACCION SULFITO SODICO-FERRICIANURO SODICO

Variaciones, relativas al agua, de la energía libre de reacción ($\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$) y energía libre de transferencia (ΔG_t°), de los reactivos, del estado inicial (IS) y del estado de transición (TS) en las mezclas agua-codisolvente.

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	1,00	2,13	1,75	3,88	4,88
74	1,97	3,77	3,42	7,19	9,16
70	3,52	6,75	4,23	11,0	14,5
66	5,12	9,93	5,17	15,1	20,2
64	5,70	11,7	5,69	17,4	23,1
60	7,12	16,2	11,4	27,6	34,7

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,43	0,35	-1,26	-0,91	-0,48
74	0,83	0,55	-2,50	-1,95	-1,12
70	1,54	1,01	-5,95	-4,94	-3,40
66	2,09	3,40	-3,47	-0,07	2,02
64	2,37	6,65	-0,07	6,58	8,95
60	2,58	9,04	0,08	9,12	11,7

TABLA XI.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	1,06	1,23	2,22	3,45	4,51
74	1,96	2,79	6,30	9,09	11,1
70	4,04	5,78	6,64	12,4	16,4
66	6,25	8,63	10,4	19,0	25,3
64	7,37	10,4	13,1	23,5	30,9
60	9,09	12,3	14,3	26,6	35,7

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\delta\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,59	-0,26	-2,17	-2,44	-1,85
74	1,33	-0,22	-2,43	-2,65	-1,32
70	2,68	0,92	-3,62	-2,70	-0,02
66	4,06	2,58	-2,60	-0,02	4,04
64	4,93	4,40	-0,93	3,47	8,40
60	6,08	5,67	-0,68	4,99	11,1

TABLA XI.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\delta\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,17	1,44	1,42	2,86	3,03
74	0,26	2,28	1,33	3,61	3,87
70	0,40	3,19	-0,21	2,97	3,37
66	1,32	4,12	-0,30	3,82	5,14
64	1,76	4,25	-0,74	3,51	5,27
60	2,73	3,86	0,98	7,84	10,6

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0.13	0.01	0,71	0,72	0,85
74	0,28	0,22	-0,14	0,08	0,36
70	1,02	1,00	-0,39	0,61	1,63
66	1,87	1,88	-3,40	-1,52	0,35
64	2,30	1,47	-4,80	-3,30	-1,00
60	3,32	2,17	-4,38	-2,21	1,11

4.2.- REACCION IODURO POTASICO-PEROXIDISULFATO POTASICO

En esta reacción se observa, como en el caso anterior, una incapacidad del modelo primitivo para explicar los resultados obtenidos, tanto en lo que respecta a las variaciones de las constantes de velocidad como a las de los parámetros de activación. Por ello, se ha procedido considerando directamente el comportamiento de la energía libre de activación a fuerza iónica cero y de las energías libres de transferencias de reactivos, IS y TS al variar la fracción molar de codisolvente. Dichas variaciones se

encuentran representadas en las figuras 31 a 42.

Como puede observarse, el metanol ejerce un efecto similar, sobre las variaciones de la energía libre de los estados iniciales y de transición, al que ejercía en el caso de la reacción sulfito-ferricianuro. Es de destacar que cuando se analizaron los datos correspondientes a aquella reacción, se indicó que el punto correspondiente a la mayor proporción de metanol, se desviaba de la correlación lineal. Ese comportamiento se atribuyó a un cambio en la composición de la primera zona de solvatación del ferricianuro y se apuntó que dicho cambio podía estar motivado por el carácter hidrófobo de dicho ion. Hasta cierto punto, el hecho de que en este caso, en el que estudiamos la reactividad de dos iones hidrófilos, no se produzca la desviación del último punto, parece corroborar esa idea. De acuerdo con ello, en este caso el agua seguiría siendo el componente de la mezcla presente en la primera zona de solvatación.

En el caso del terbutanol, se observa también un comportamiento similar al de la reacción anterior. El valor de $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ del estado inicial pasa por un mínimo al principio, y luego varía linealmente frente a $1/D$. En todo caso, el mínimo en $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ para dicho estado, es mucho menos marcado que el que se observaba para el proceso anterior, e incluso desaparece en el caso del estado de transición. Parece también aceptable, la idea de que esa situación refleja el distinto carácter de un reactivo (el ferricianuro), en el primer caso considerado. Puede indicarse también en relación con esa cuestión que las diferencias entre los efectos del metanol y

del terbutanol parecen haberse atenuado como consecuencia de una disminución de $\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$ para el metanol y un ligero aumento de esa magnitud, respecto del caso anterior, para el terbutanol.

Puesto que las diferencias observadas entre esos dos codisolventes en el caso anterior se atribuyeron al carácter hidrófobo de los participantes, parece lógico, atribuir la mayor semejanza en este caso, al carácter hidrófilo de ambos reactivos. De acuerdo con lo anterior, parece posible concluir que el efecto de un codisolvente en la reactividad no sólo está condicionado por su carácter, sino también por el carácter de los participantes en el proceso.

La semejanza del etilenglicol con el metanol se pone de relieve también en este caso. Prácticamente los $\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$ son idénticos y algo parecido ocurre con los estados iniciales y de transición.

El caso del glicerol es totalmente distinto al de los codisolventes anteriores. A pesar de que $\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$ es de un orden de magnitud similar al que se observa en aquéllos, puede verse, que esa variación de la energía libre de activación deriva de variaciones en ΔG_t° de los estados iniciales y de transición mucho menores. Esto es, parece que, en este caso, las modificaciones que provoca la glicerina en el agua son menos marcadas que en los casos anteriores, en lo referente a su capacidad para solvatar reactivos y estados de transición. En todo caso, la comparación de las figuras correspondientes a ΔG_t° en este caso y en la reacción anterior, sugieren que los medios afectan cualitativamente de forma similar a ambos

procesos, pese a que los estados iniciales y de transición pueden afectarse en forma diferente. Esto es, las peculiaridades debidas a los reactivos se suavizan cuando se considera $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, porque esas peculiaridades, de alguna forma, afectan también al estado de transición.

Los azúcares, muestran también en este caso, sus diferencias con los codisolventes anteriores. Prácticamente, no existen variaciones en ΔG_t° para los estados iniciales y de transición y en consecuencia, para $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$. Esta situación se corresponde con la pequeña variación que los azúcares globalmente producen en el agua. Dado que en el caso anterior esas variaciones existían, debe concluirse que el agua se altera poco en lo que respecta a su capacidad para solvatar especies hidrófilas, pero no hidrófobas.

FIGURA 31.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla **METANOL-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

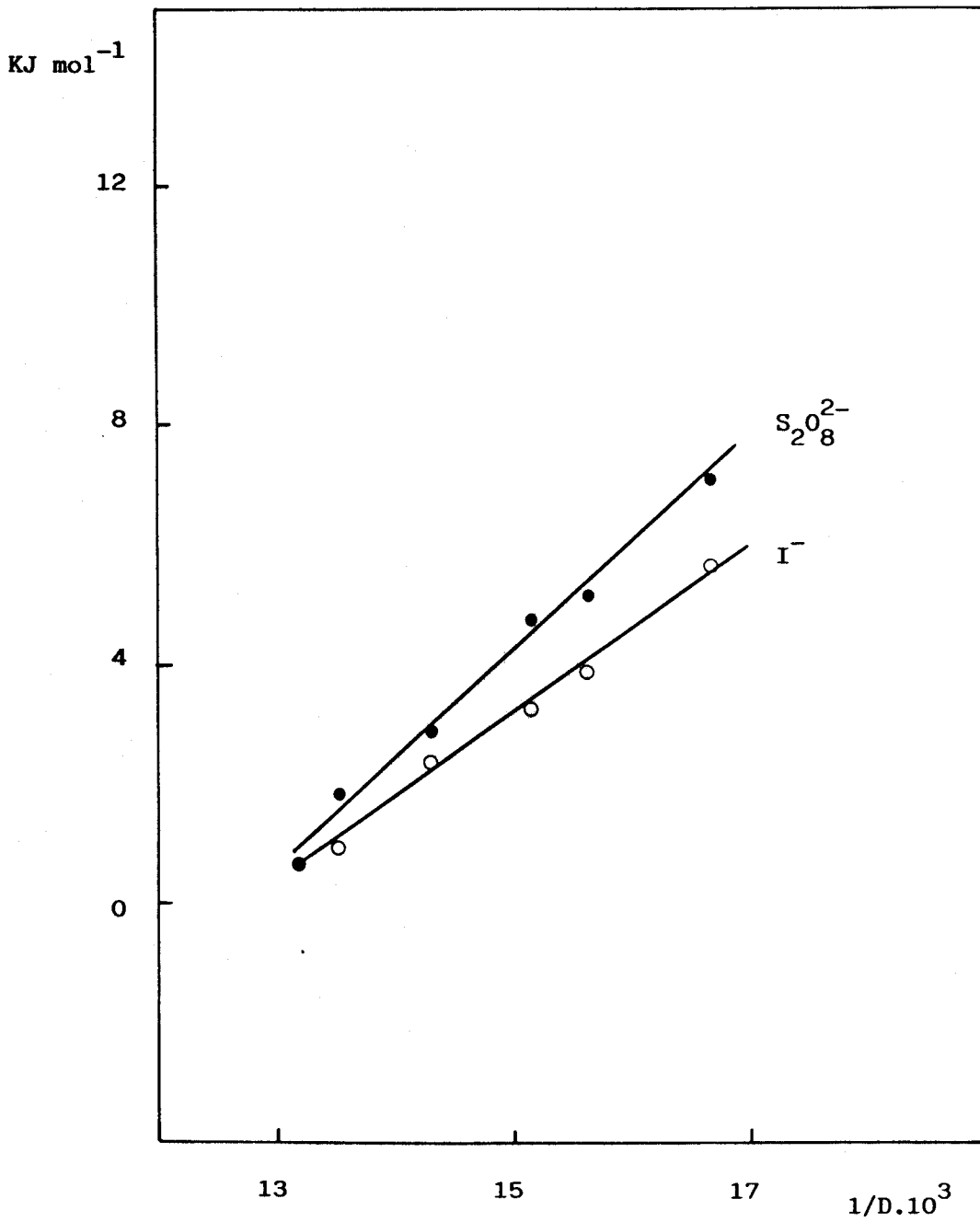


FIGURA 32..- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$, de ΔG_t^o de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **METANOL-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

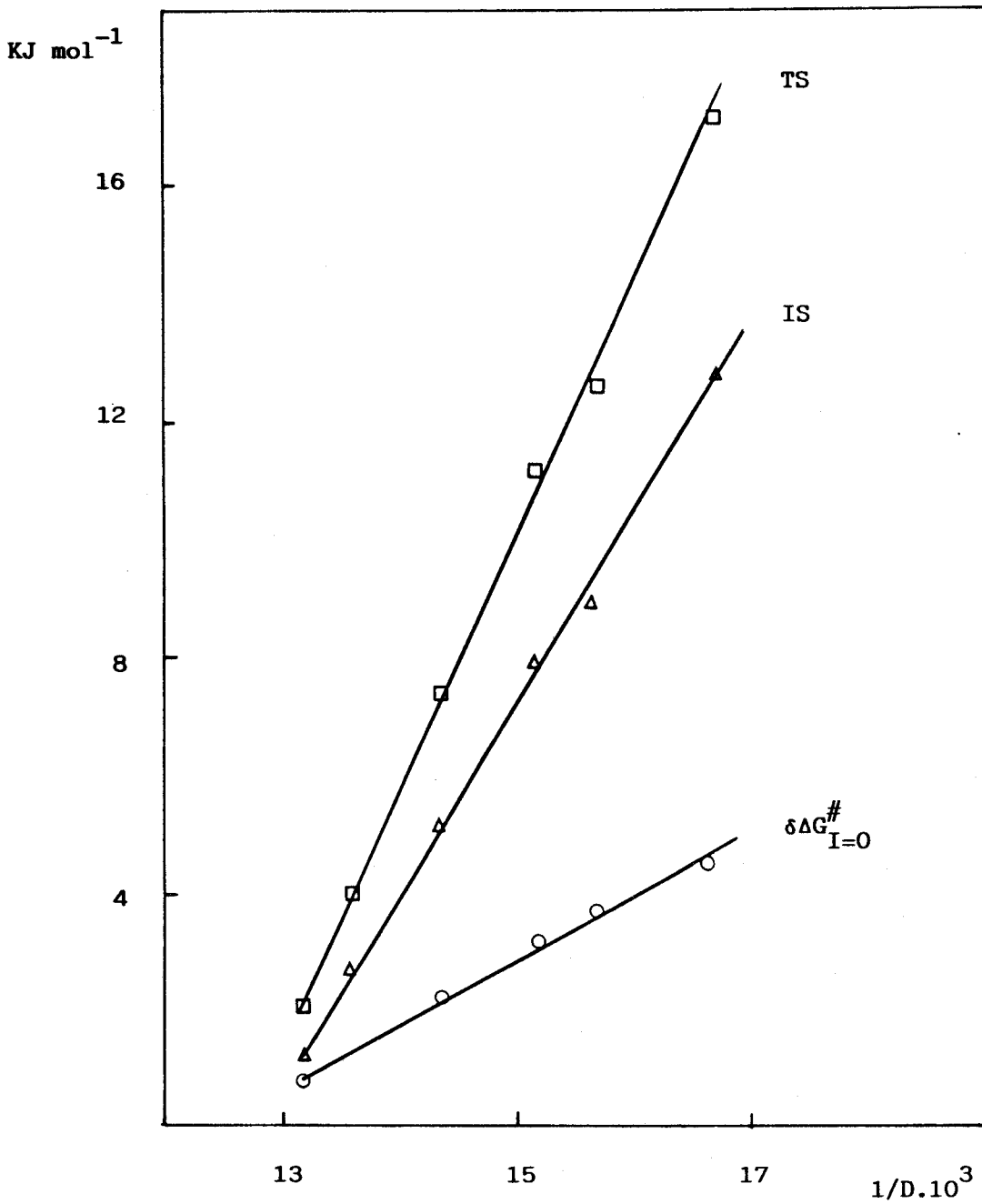


FIGURA 33.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla TERBUTANOL - AGUA a $T = 298\text{ K}$

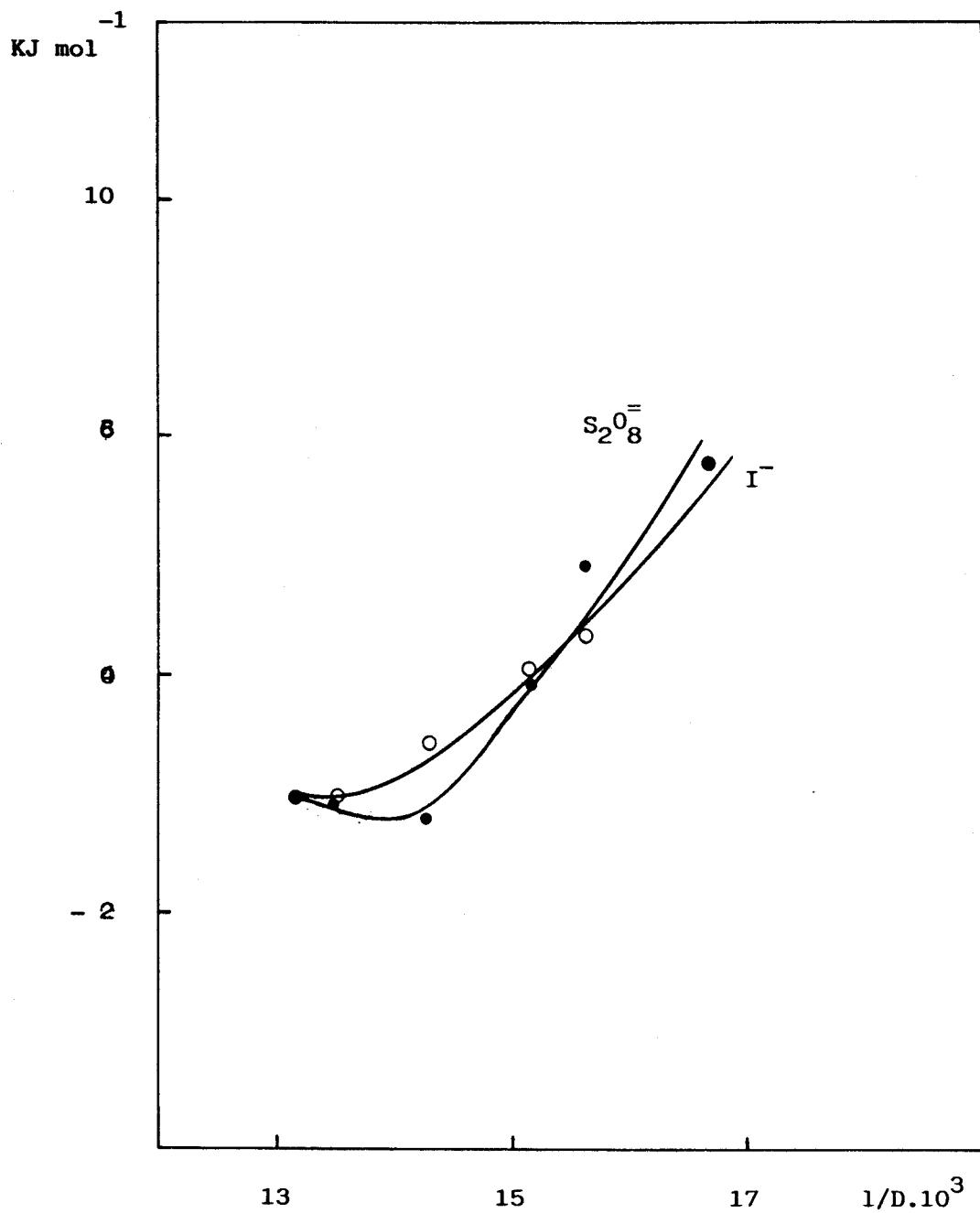


FIGURA 34.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **TERBUTANOL-AGUA** a $T = 298$ K

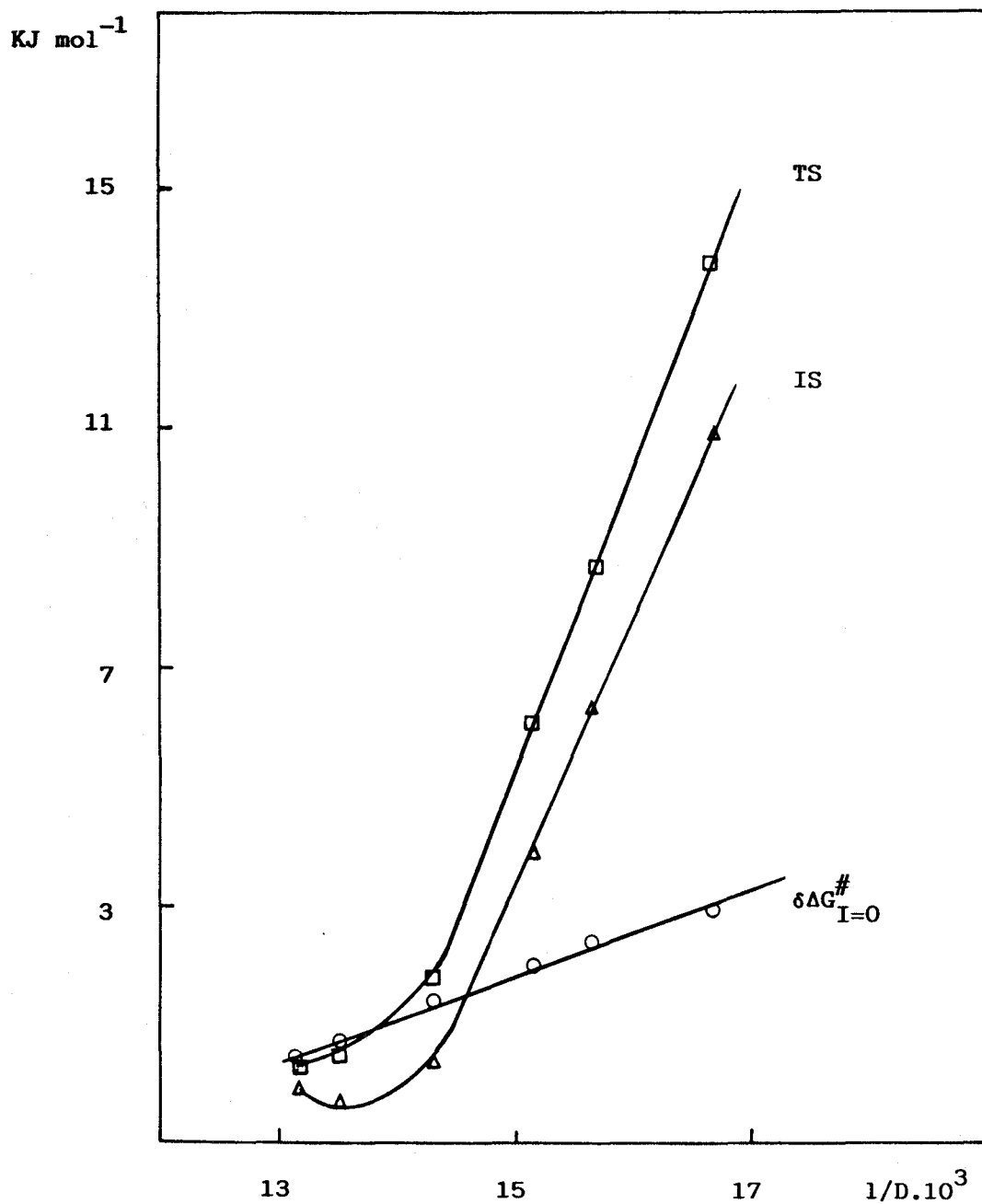


FIGURA 35.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla ETILENGLICOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

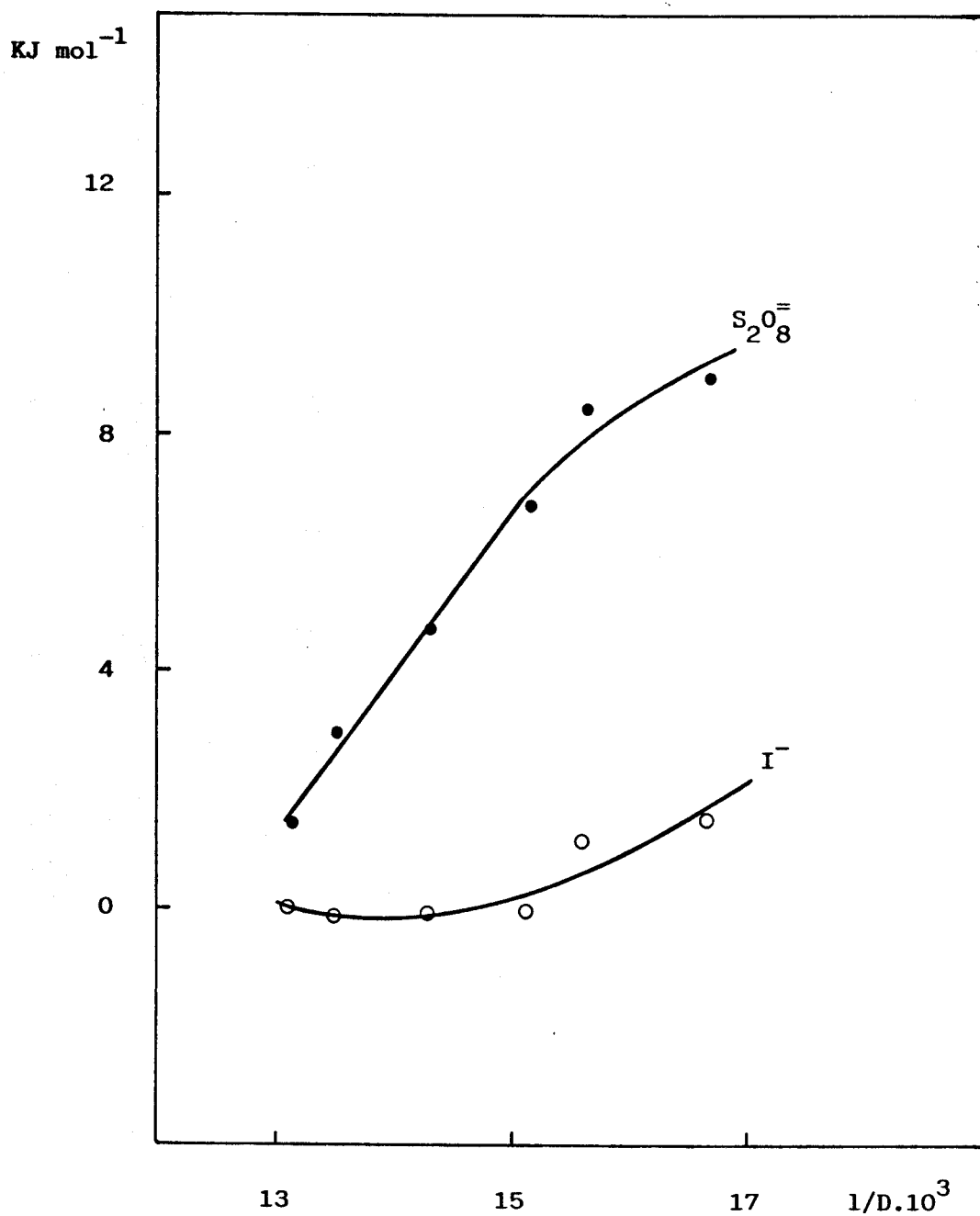


FIGURA 36.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **ETILENGLICOL-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

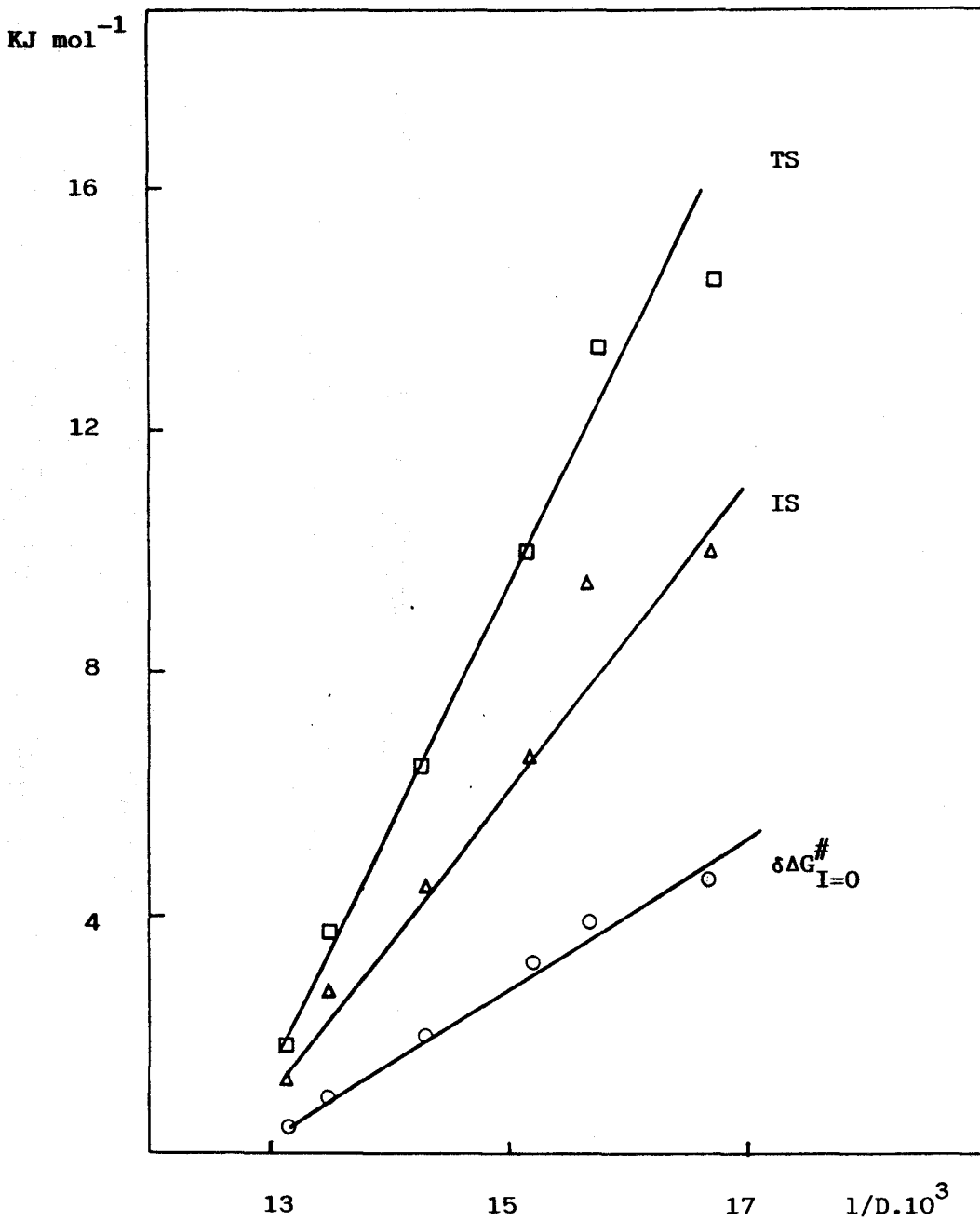


FIGURA 37.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

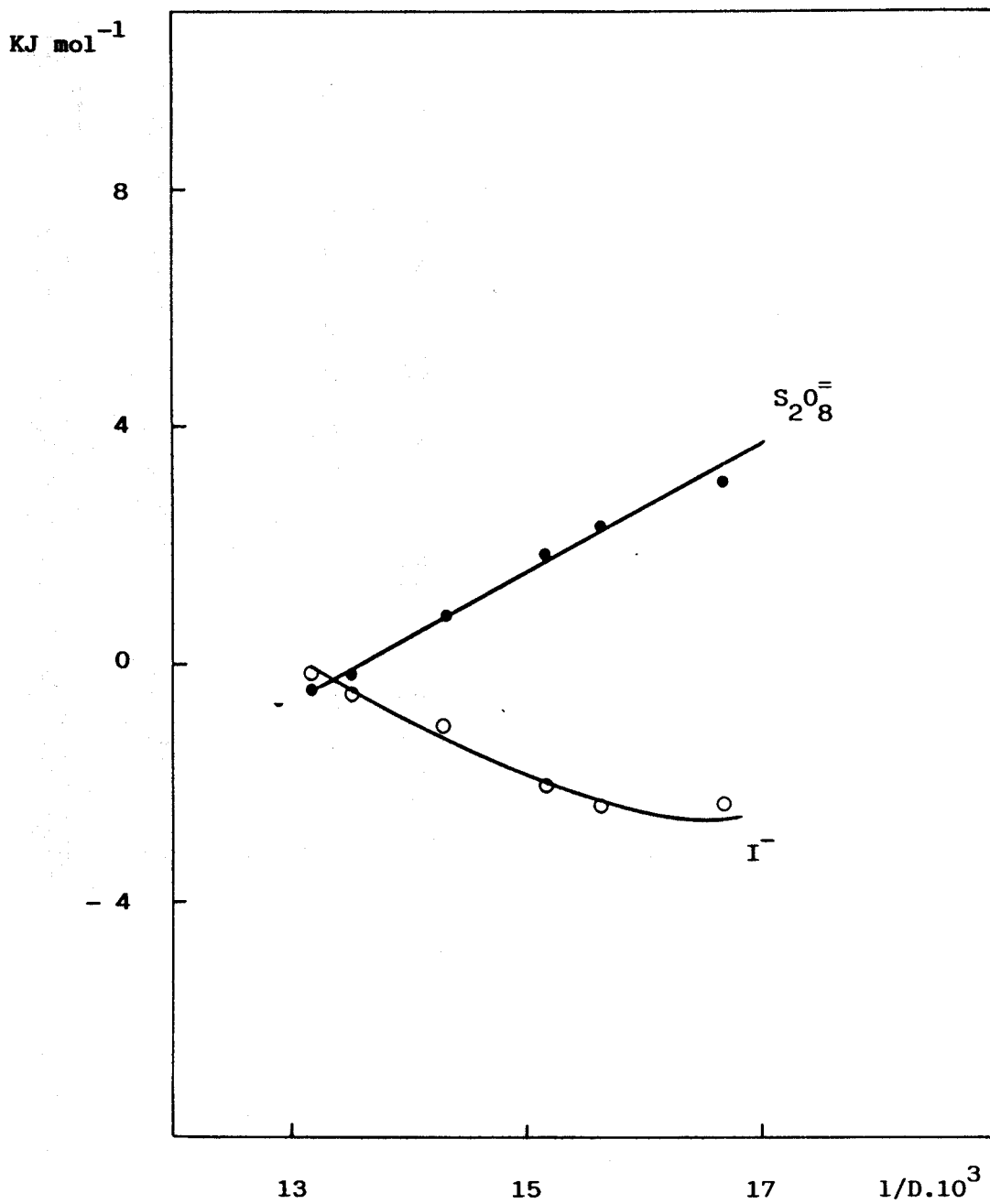


FIGURA 38.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$, de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

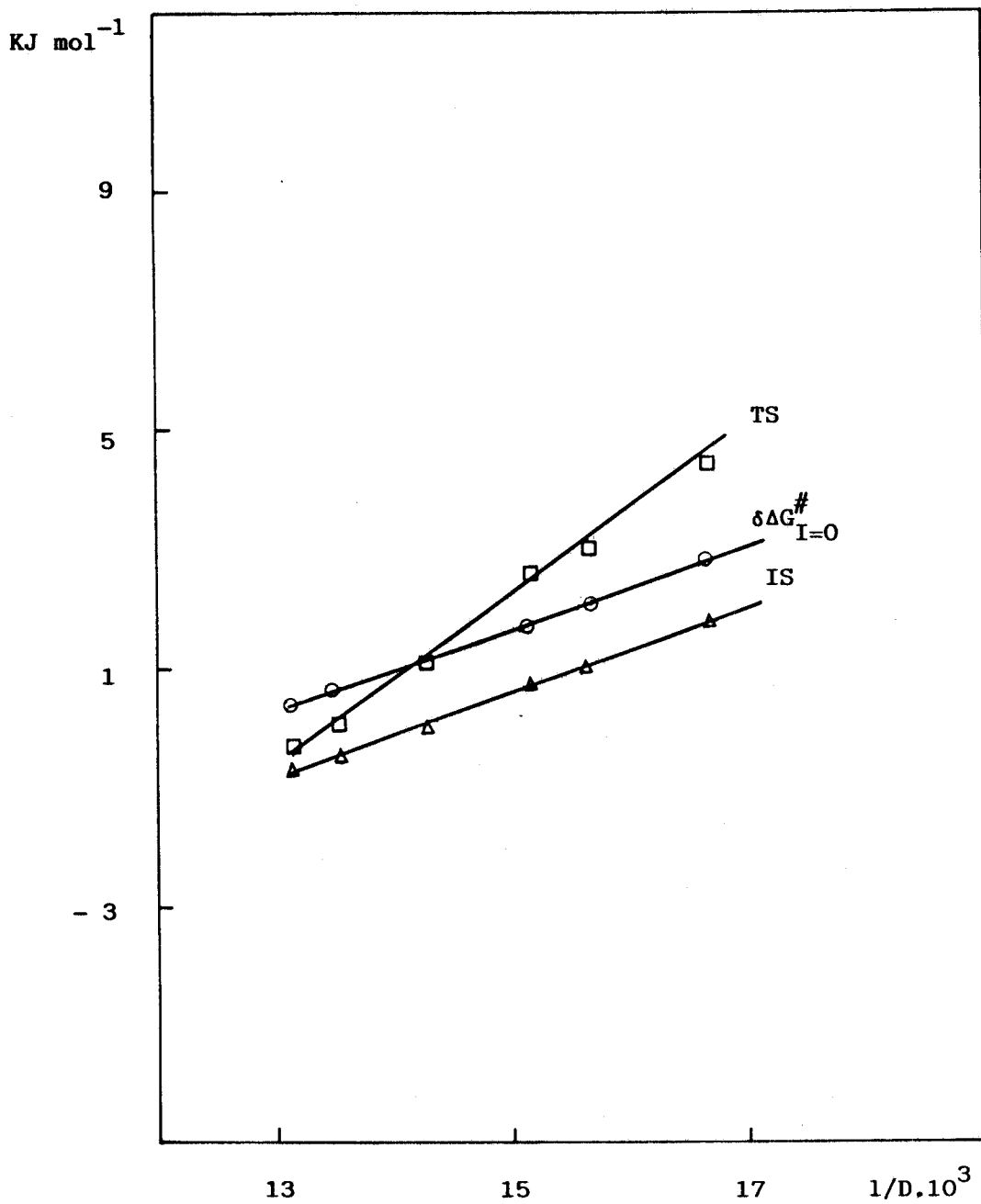


FIGURA 39.— Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

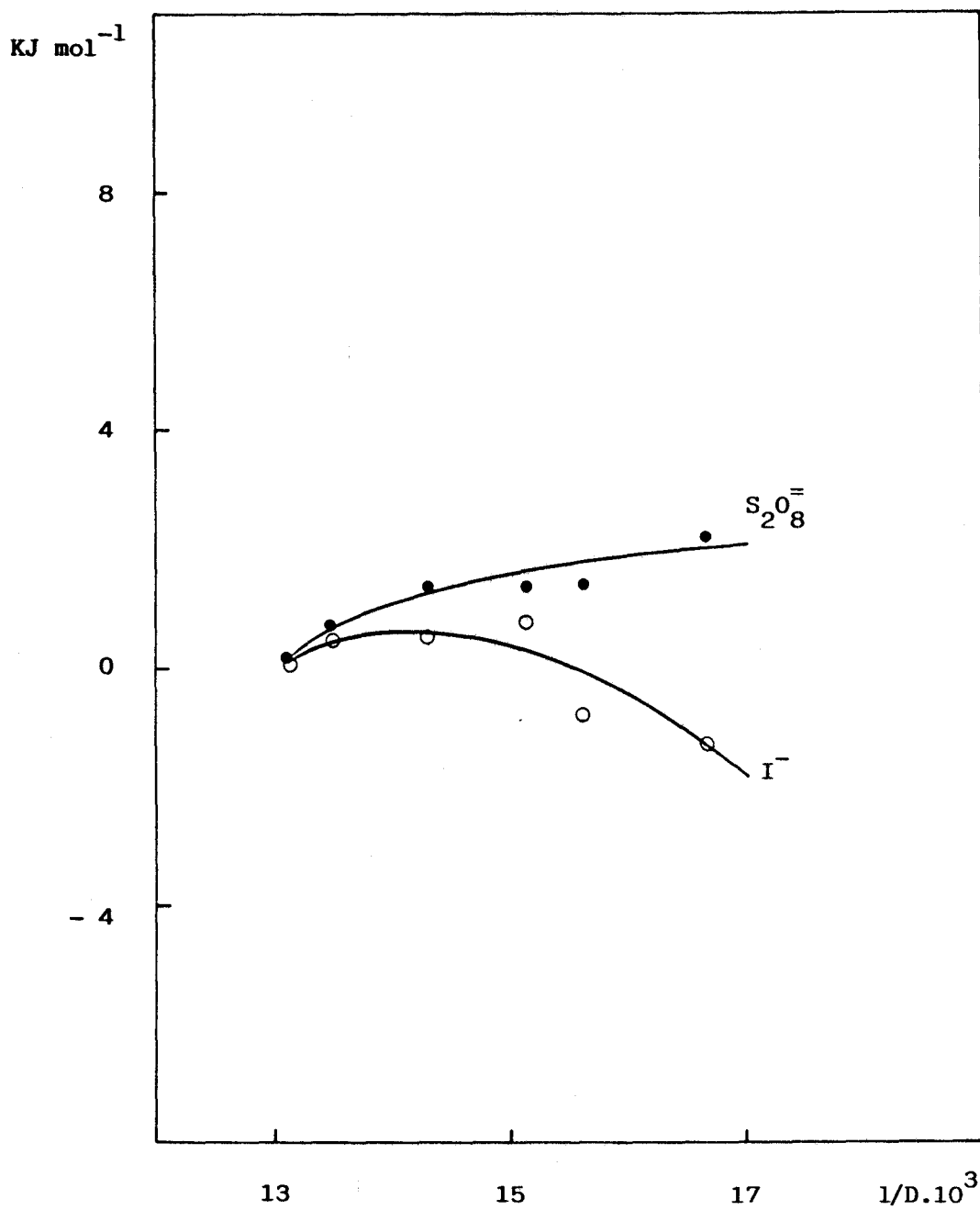


FIGURA 40..- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados iniciales (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

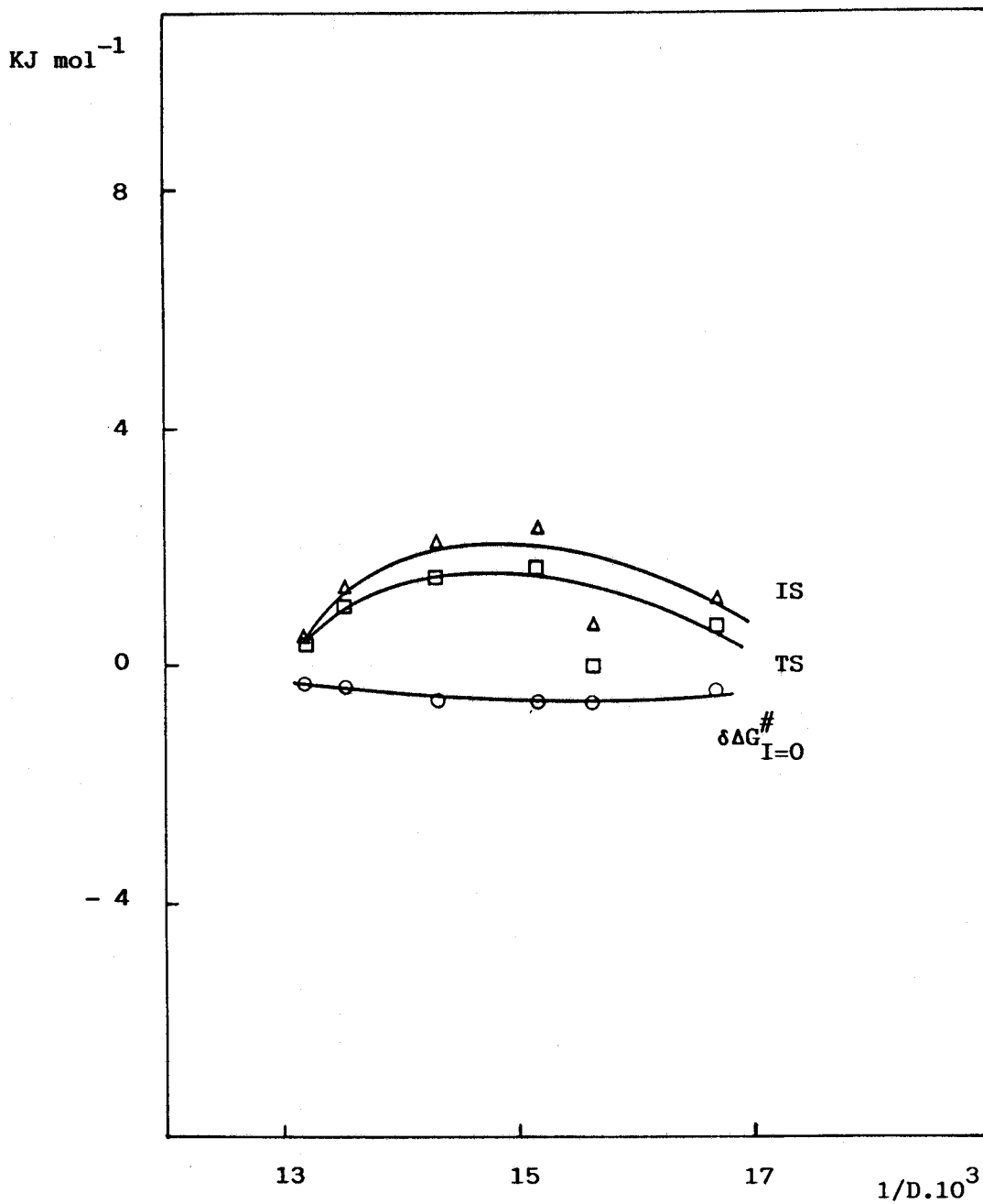


FIGURA 41.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298$ K

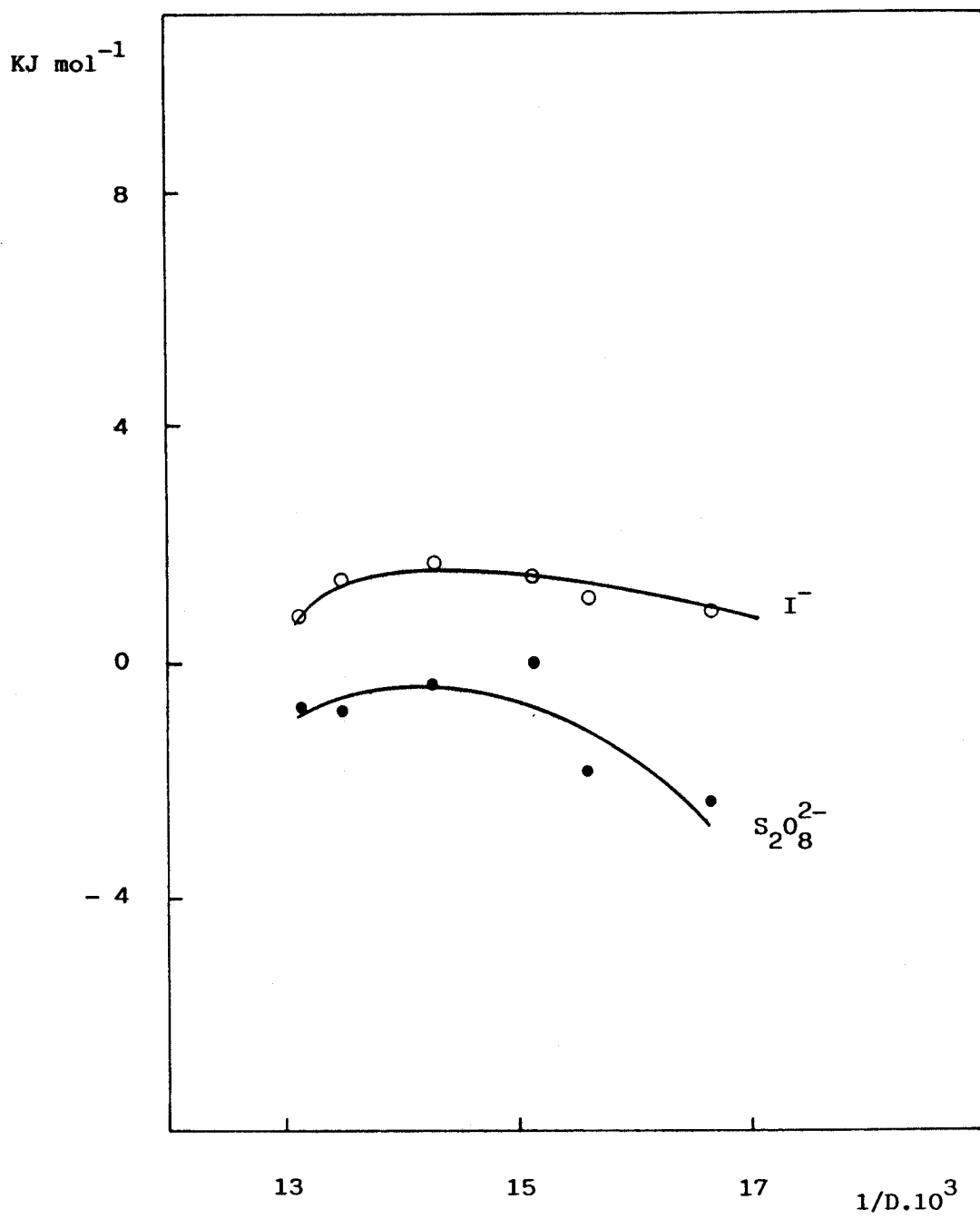


FIGURA 42.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados iniciales (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

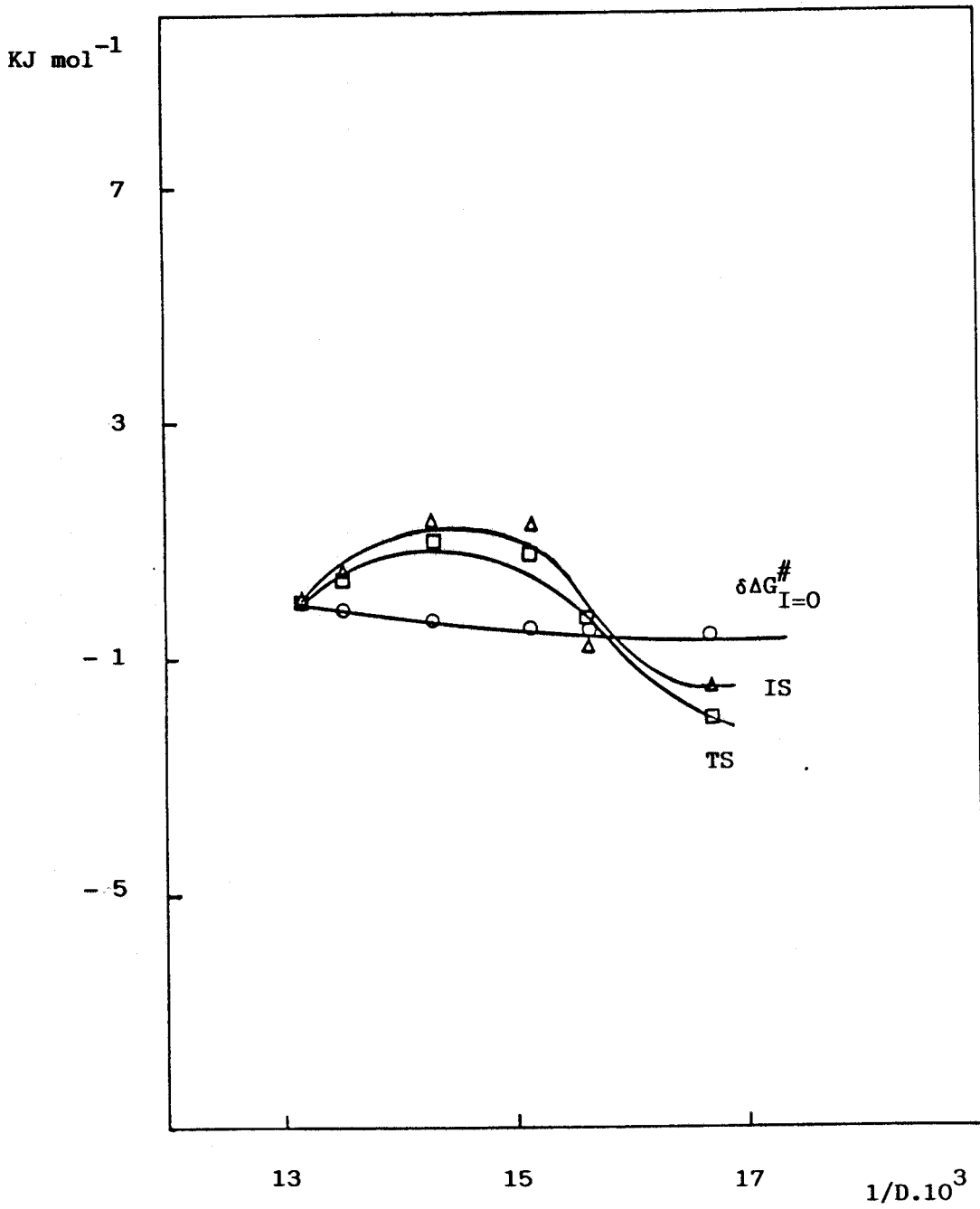


TABLA XII.- REACCION IODURO POTASICO-PEROXIDUSULFATO POTASICO

Variaciones, relativas al agua, de la energía libre de reacción ($\delta\Delta G_{I=0}^\circ$) y energía libre de transferencia (ΔG_t°), de los reactivos, del estado inicial (IS) y del estado de transición (TS) en las mezclas agua-codisolvente.

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\circ / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,79	0,65	0,67	1,32	2,11
74	1,35	0,91	1,82	2,73	4,08
70	2,25	2,37	2,83	5,20	7,45
66	3,29	3,21	4,77	7,98	11,3
64	3,73	3,84	5,10	8,94	12,7
60	4,54	5,67	7,09	12,8	17,3

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\circ / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,51	-0,01	-0,09	-0,10	0,41
74	0,79	-0,05	-0,18	-0,23	0,56
70	1,48	0,8	-0,45	0,44	1,92
66	2,08	2,03	1,93	3,96	6,04
64	2,43	2,57	3,80	6,37	8,80
60	2,92	5,50	5,50	11,0	13,9

TABLA XII.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#}/\text{KJmol}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,45	-0,06	1,38	1,32	1,77
74	0,96	-0,16	2,94	2,78	3,74
70	1,99	-0,17	4,68	4,51	6,50
66	3,34	-0,15	6,71	6,56	9,90
64	3,87	1,12	8,37	9,49	13,4
60	4,63	1,43	8,77	10,2	14,8

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#}/\text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,39	-0,24	-0,48	-0,72	-0,33
74	0,57	-0,57	-0,12	-0,69	-0,12
70	1,17	-0,87	0,83	-0,04	1,13
66	1,76	-1,05	1,85	0,80	2,56
64	2,07	-1,39	2,32	0,93	3,00
60	2,77	-1,35	3,03	1,68	4,45

TABLA XII.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	-0,30	0,24	0,19	0,43	0,40
74	-0,35	0,53	0,80	1,33	0,98
70	-0,58	0,55	1,48	2,03	1,45
66	-0,66	0,89	1,40	2,29	1,63
64	-0,65	-0,81	1,46	0,65	0,00
60	-0,45	-1,18	2,28	1,10	0,65

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,02	0,75	-0,74	0,01	0,03
74	-0,13	1,36	-0,86	0,50	0,37
70	-0,30	1,71	-0,33	1,38	1,08
66	-0,42	1,39	0,00	1,39	0,97
64	-0,39	1,03	-1,85	-0,82	-1,21
60	-0,56	0,88	-2,31	-1,43	-1,99

4.3.- REACCION FERROCIANURO POTASICO-PEROXIDISULFATO POTASICO

En el caso de la oxidación del ferrocianuro con peroxidisulfato, como puede observarse en la tabla III, la velocidad de reacción, en contra de lo indicado por el modelo primitivo, es mayor en las mezclas agua-codisolvente que en agua. Sin embargo, también como en los casos anteriores, al corregir de los efectos de la fuerza iónica, se "normaliza" la situación, esto es, los valores de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ son todos positivos, como puede apreciarse en la tabla XIII.

En las figuras 43 a 54 están representados, los

valores de la energías libres de las distintas especies, frente a la inversa de la constante dieléctrica.

En el caso del metanol, se observa que las variaciones de la energía libre del estado inicial y del estado de transición varían linealmente frente a $1/D$. Ello sugiere que los efectos electrostáticos, esto es, los efectos derivados de la variación de la constante dieléctrica dominan en la desestabilización de dichos estados. Es de destacar que según se indicó a propósito del proceso de oxidación del sulfito con ferricianuro, el último punto, que corresponde a una proporción mayor de metanol se desviaba de la correlación. Un análisis del estado inicial de sus componentes permitió poner de manifiesto que esa desviación tenía su origen en la solvatación del ferricianuro. Desde ese punto de vista, podría resultar lógico esperar una desviación similar en este caso, debido al ferrocianuro. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 43, esa desviación no se da, lo que implicaría, de acuerdo con nuestra interpretación previa, que el agua sigue siendo el único componente en la primera capa de solvatación del ferrocianuro. Quizás la mayor carga de éste con respecto al ferricianuro sea la causa de este hecho. En lo referente a la variación de la energía libre del $S_2O_8^{2-}$, no indicaremos nada, teniendo en cuenta que ya nos ocupamos de ella cuando se analizaron los resultados de la reacción ioduro-peroxidisulfato. Si conviene mostrar, no obstante, que como en los procesos previamente analizados, se observa que las pequeñas variaciones de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$ resultan de la compensación de grandes variaciones de ΔG_t° de los estados

iniciales y de transición.

En el caso del terbutanol, se ponen de relieve nuevamente, las diferencias entre el ferrocianuro y el ferricianuro. En efecto, al añadir el terbutanol al medio, el potencial químico del ferricianuro pasa por un mínimo, cosa que no sucede con el ferrocianuro. De hecho, los perfiles de ΔG^\ddagger para la reacción que nos ocupa, se parecen más a los de la reacción ioduro-peroxidisulfato que a los de la reacción sulfito-ferricianuro. De acuerdo con ello deberíamos concluir que el comportamiento del ion ferrocianuro recuerda más al de un ion hidrófilo que al de un ion hidrófobo. Probablemente, como hemos apuntado en el caso del metanol, la mayor carga sea la causa de este tipo de comportamiento. También es de destacar que se produce una pequeña variación de $\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$ como consecuencia de la compensación de grandes variaciones en ΔG_t° de los estados iniciales y de transición.

En el caso del etilenglicol, se observa un comportamiento similar al que habíamos visto en casos anteriores, una variación lineal de los ΔG_t° de los estados iniciales y de transición frente a $1/D$. Sin embargo, también como en casos anteriores, el último punto se desvía de esa correlación. Ello puede ser debido según apuntábamos en la reacción de oxidación del sulfito con ferricianuro, a una sustitución del agua por parte del etilenglicol en la primera zona de solvatación. De ser así, podría concluirse a partir de la figura, que esa sustitución se produce en ambos reactivos.

El caso del glicerol, confirma la ya señalada mayor

semejanza de esta reacción con la de oxidación del yoduro con peroxidisulfato que con la oxidación del yoduro con ferricianuro. De hecho, las figuras muestran claramente lo que acabamos de indicar. El mínimo de energía libre que se observa para el ferricianuro, no aparece en el caso del ferrocianuro, lo que viene a corroborar el mayor carácter hidrofílico del ion de mayor carga. También, observamos en este caso que la variación de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ es menor que la de los estados iniciales y de transición, los cuales muestran un comportamiento compensativo.

En lo que respecta a la glucosa, se observa que su comportamiento es, en este caso, más parecido al de la glicerina. Parece tener especial interés, la variación de energía libre del ferrocianuro, que también varía linealmente frente a $1/D$. Como hemos repetido en casos anteriores, la alta carga de este ion podría ser la causa de dicho comportamiento. Una situación similar, se da en el caso de la sacarosa, si bien ahora hay que destacar que $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ varía más que la energía libre del estado inicial.

FIGURA 43.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla **METANOL-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

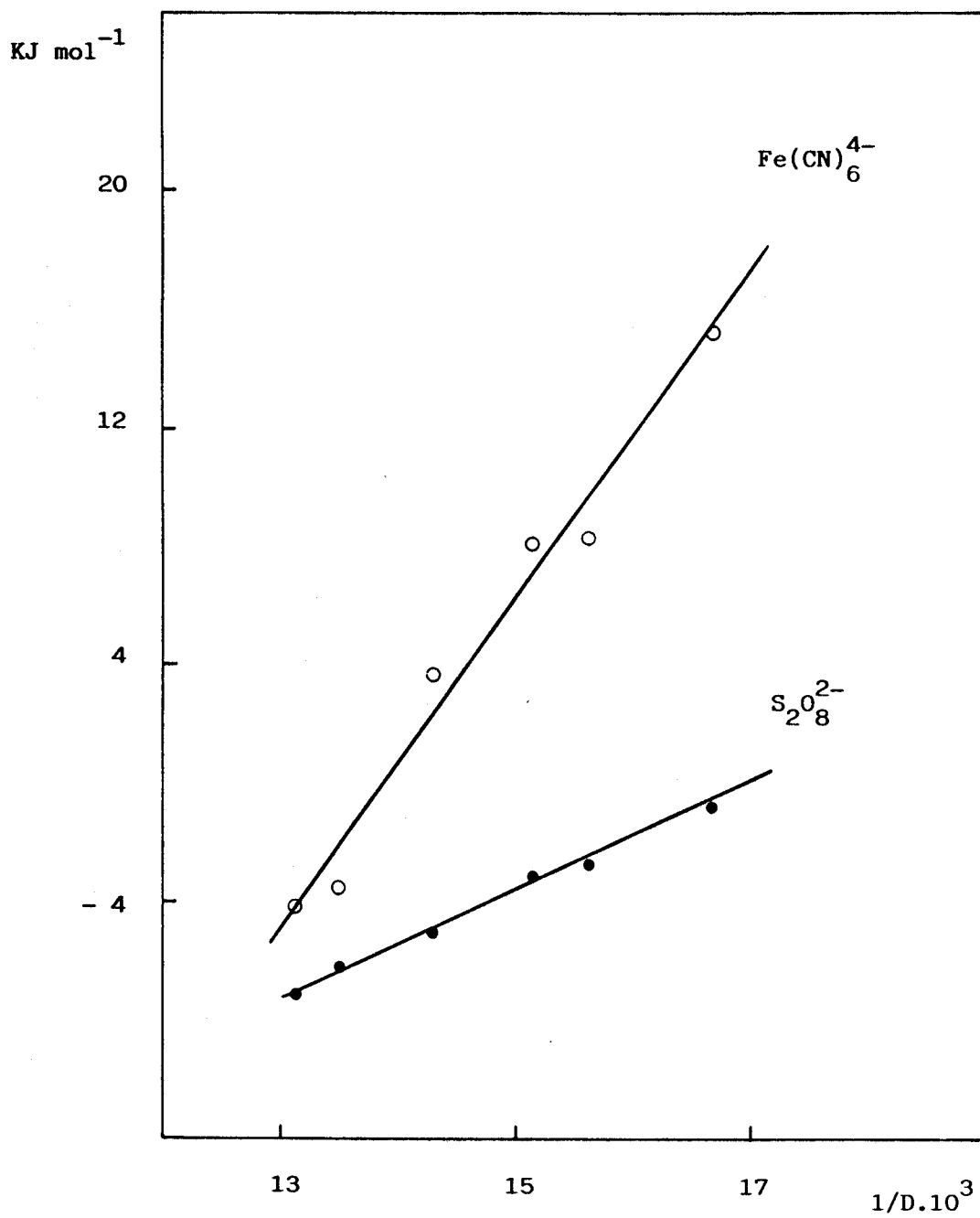


FIGURA 44.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados iniciales (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **METANOL-AGUA** a $T = 298$ K

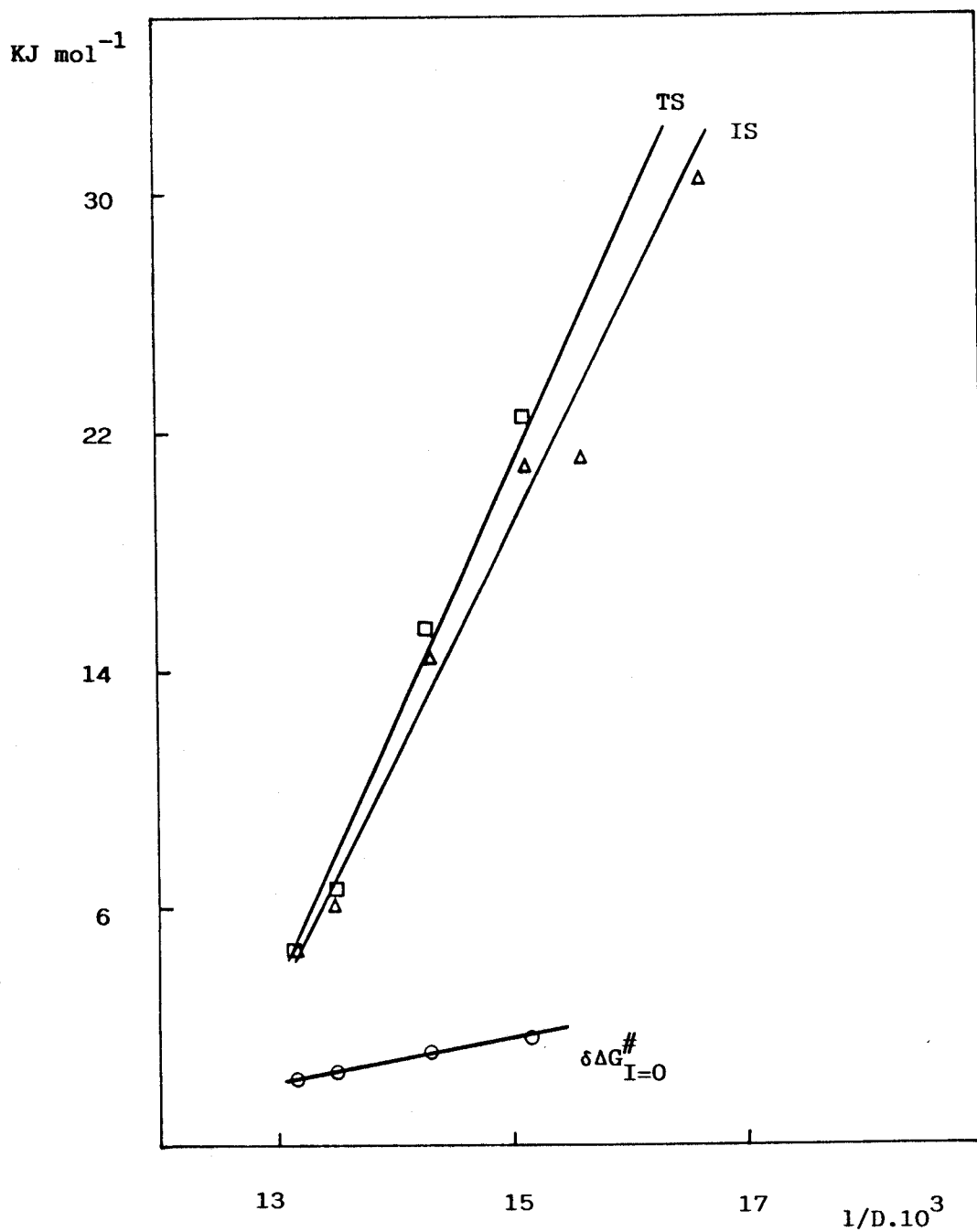


FIGURA 45.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla TERBUTANOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

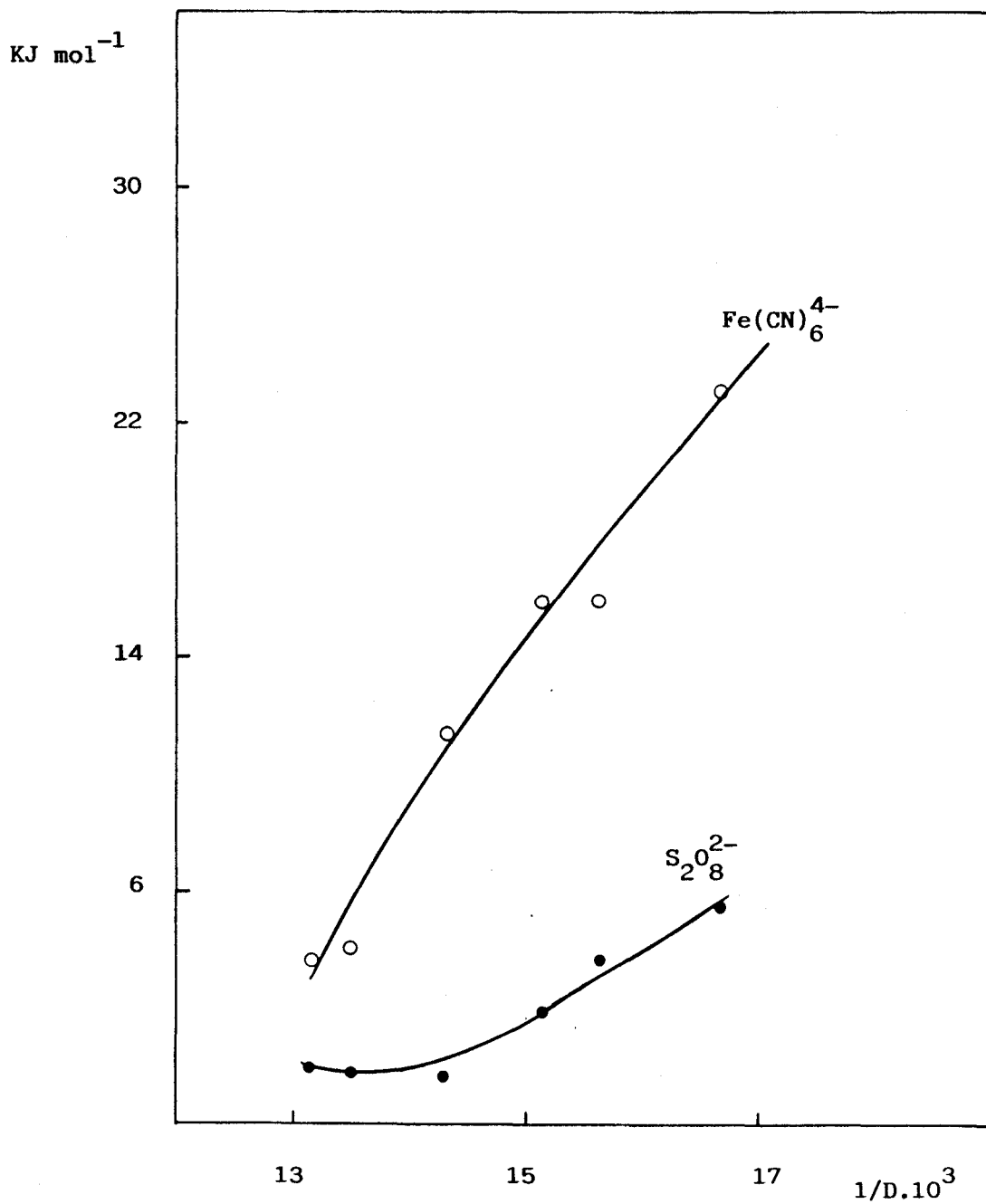


FIGURA 46.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **TERBUTANOL-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

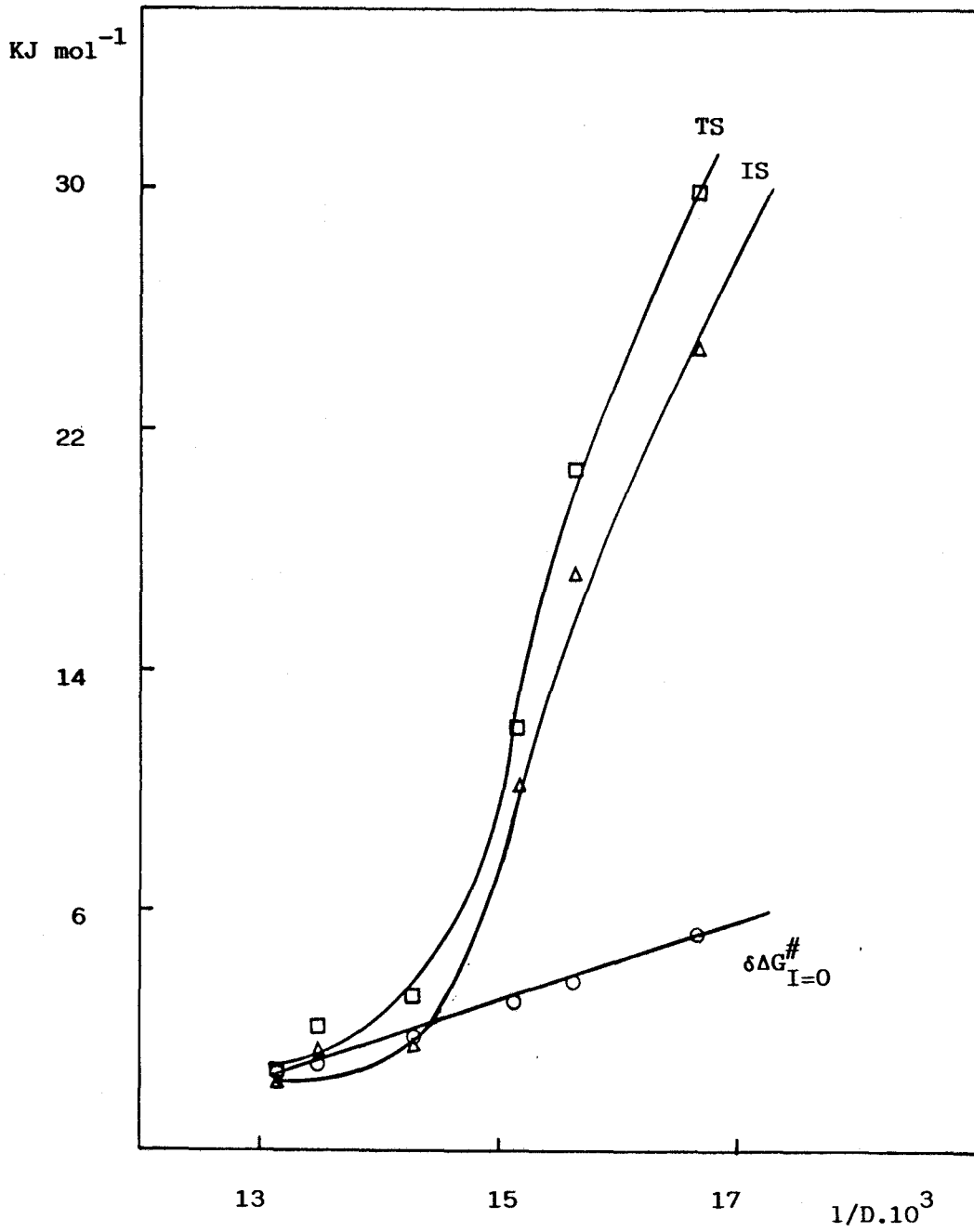


FIGURA 47.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla ETILENGLICOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

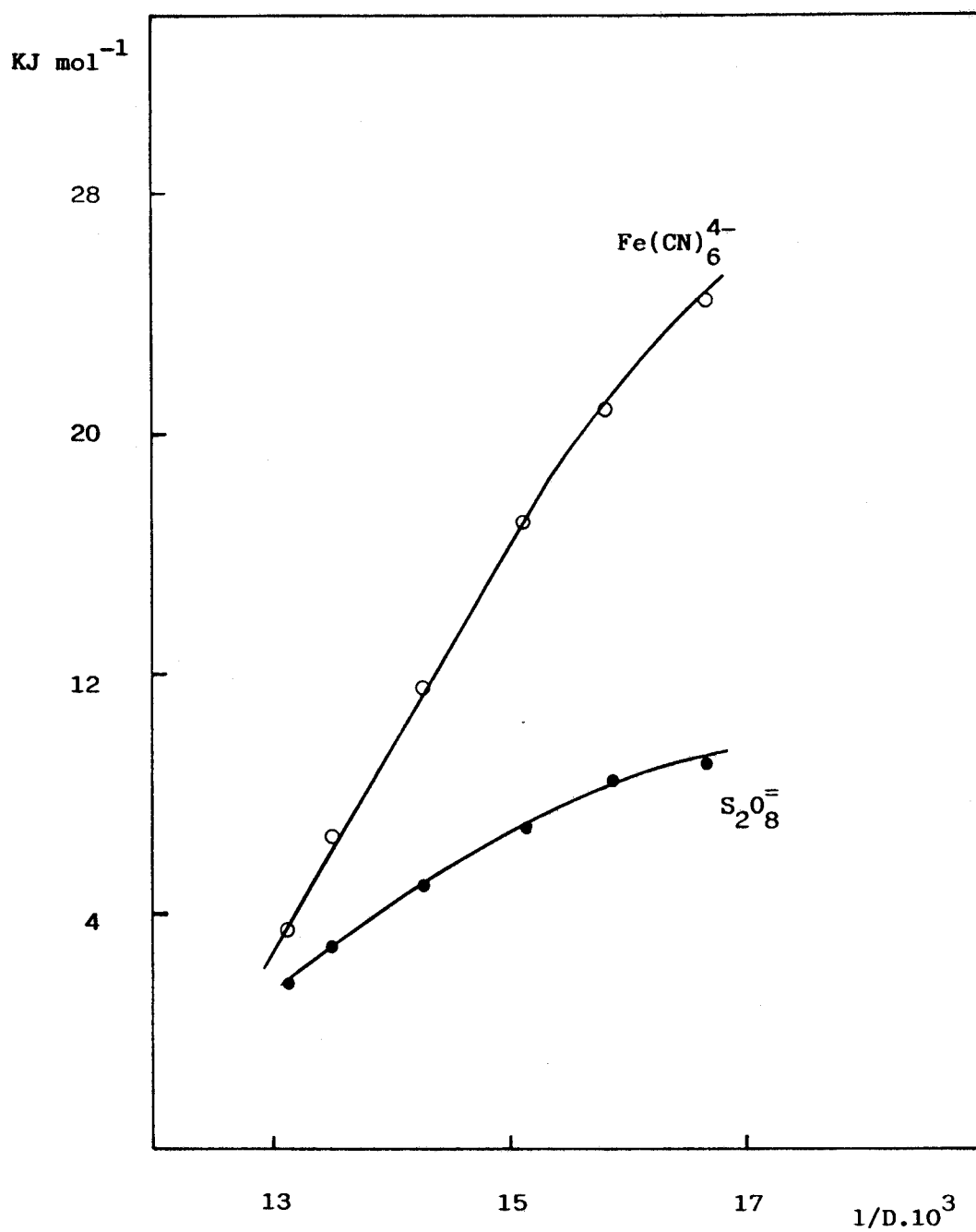


FIGURA 48.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla ETILENGLICOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

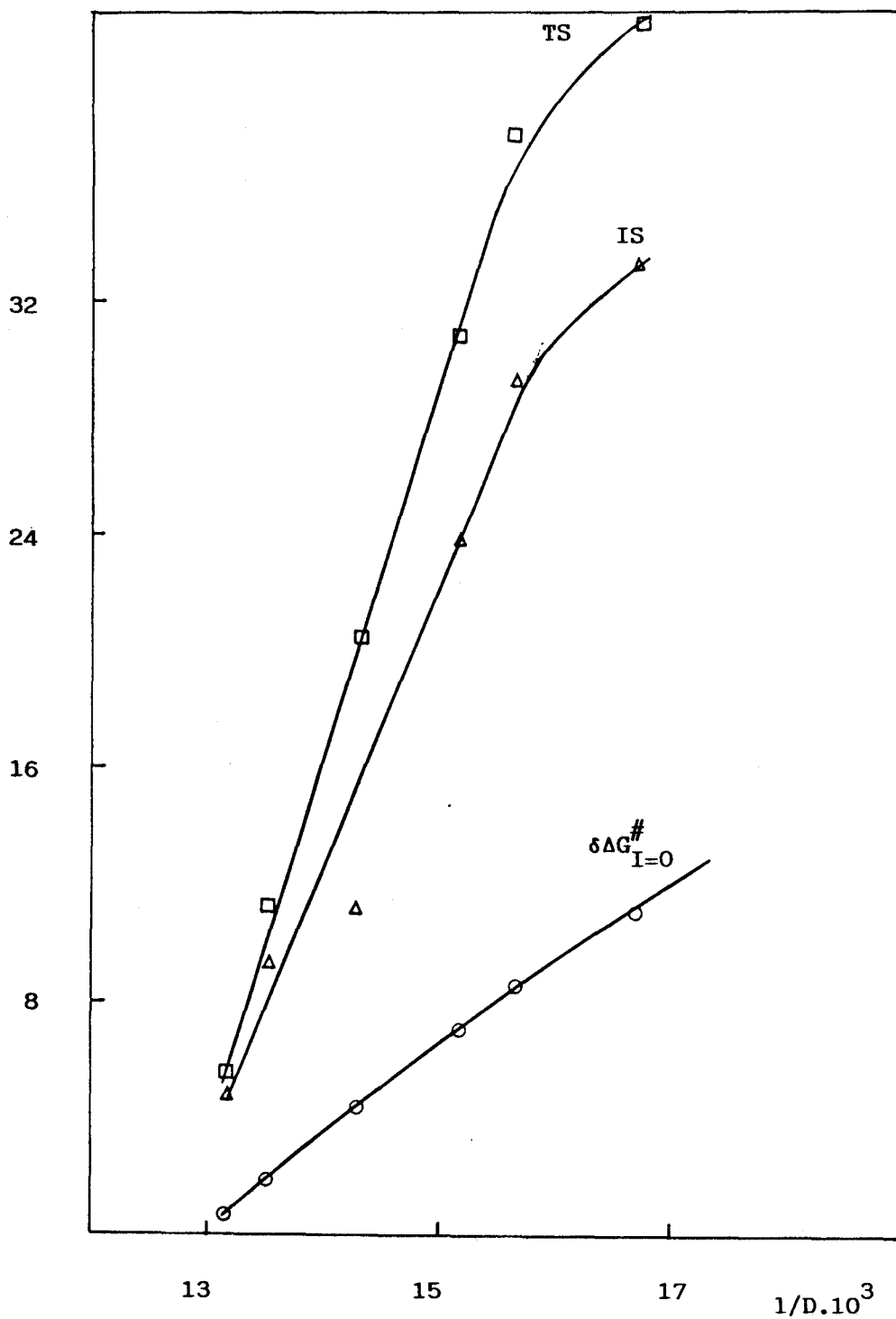


FIGURA 49.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

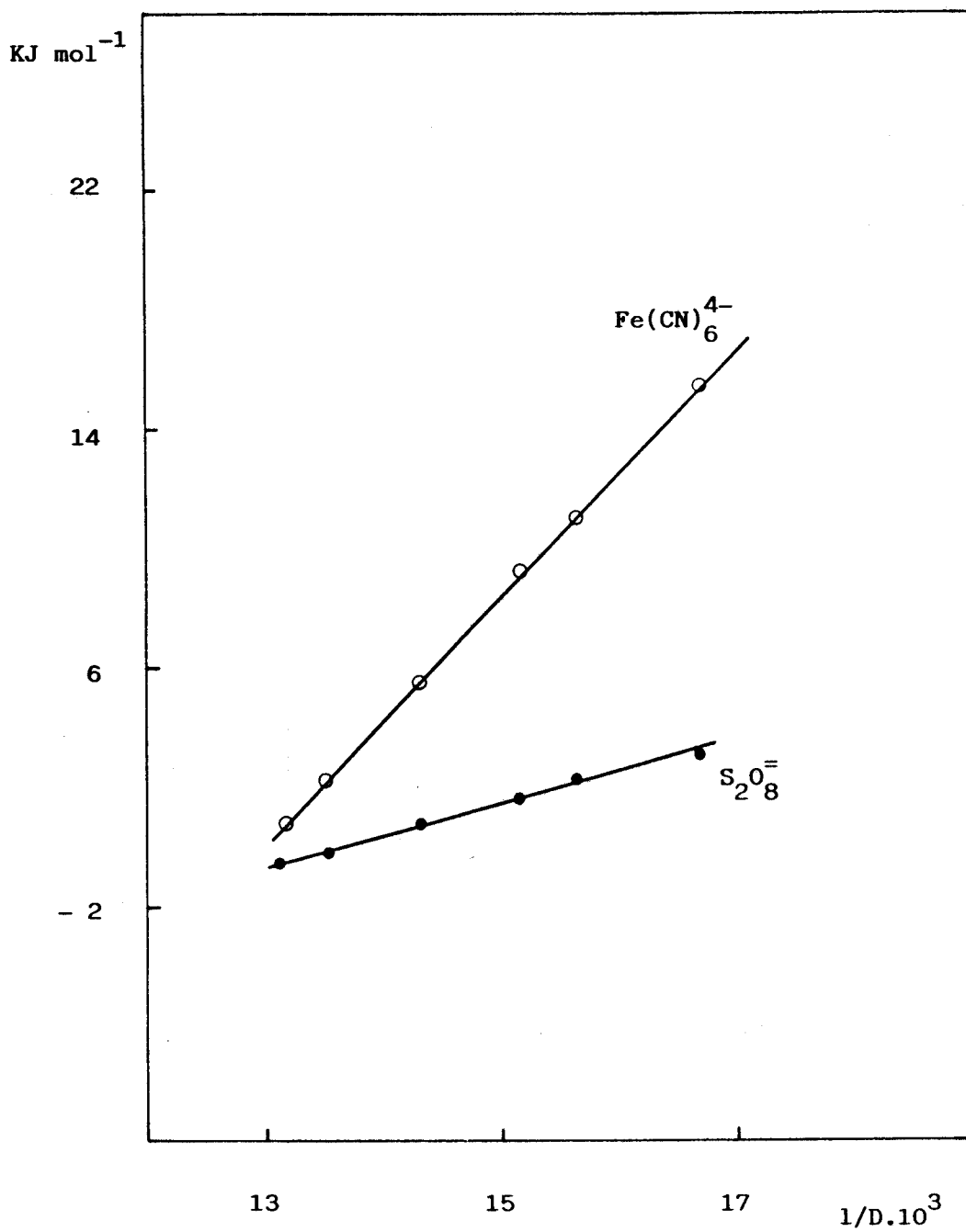


FIGURA 50.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t^0 de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298$ K

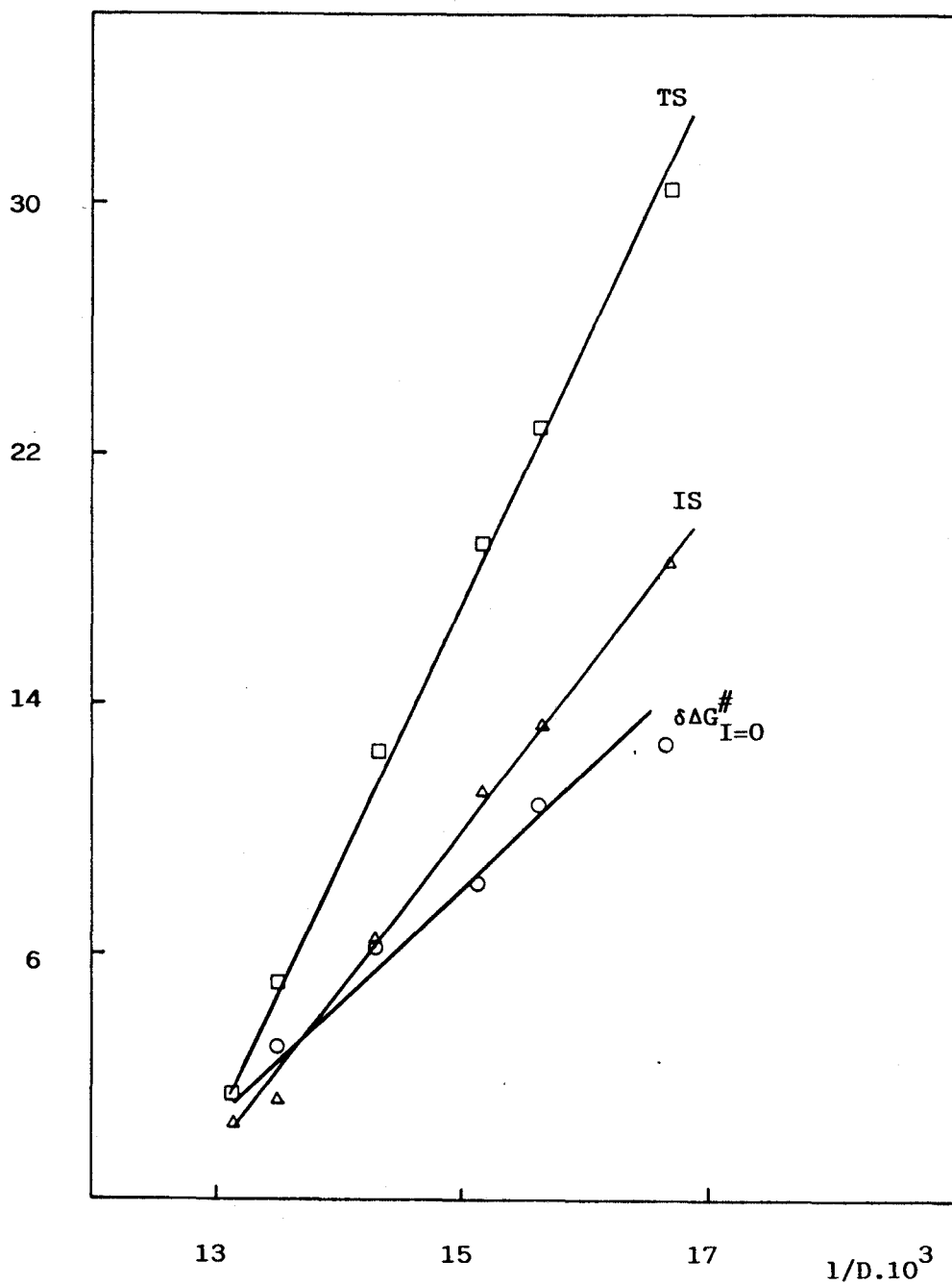


FIGURA 51.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla GLUCOSA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

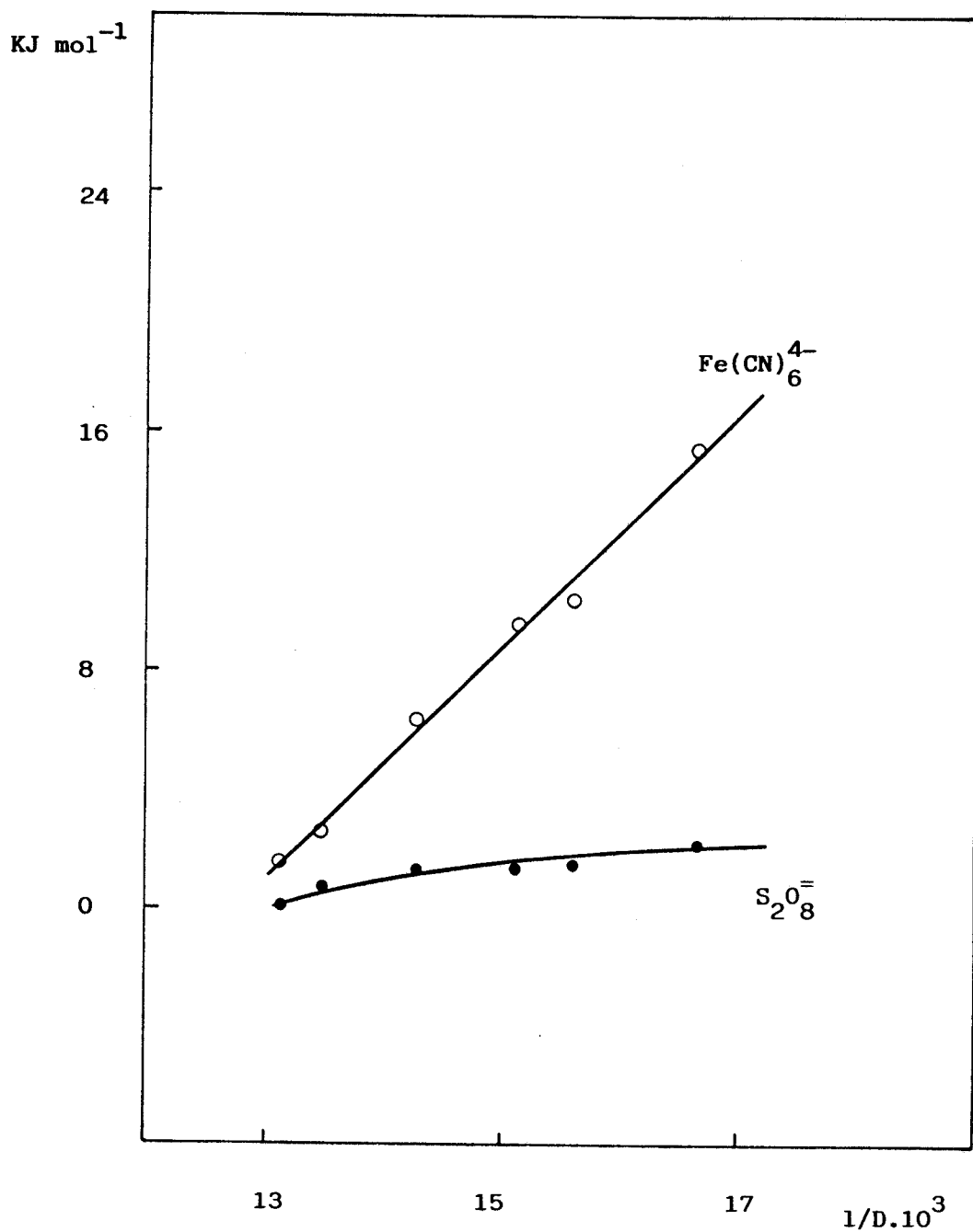


FIGURA 52.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

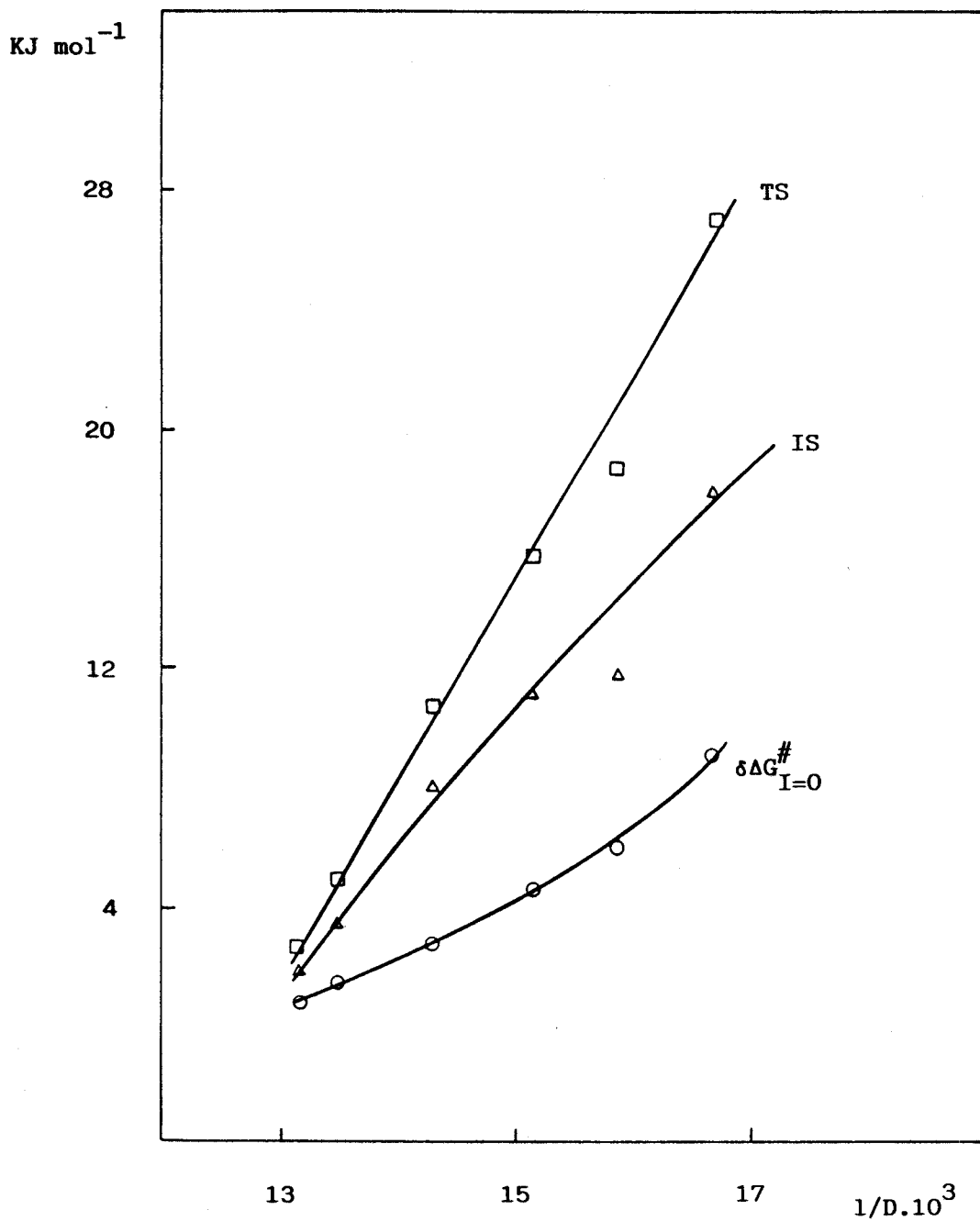


FIGURA 53.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298\text{ K}$

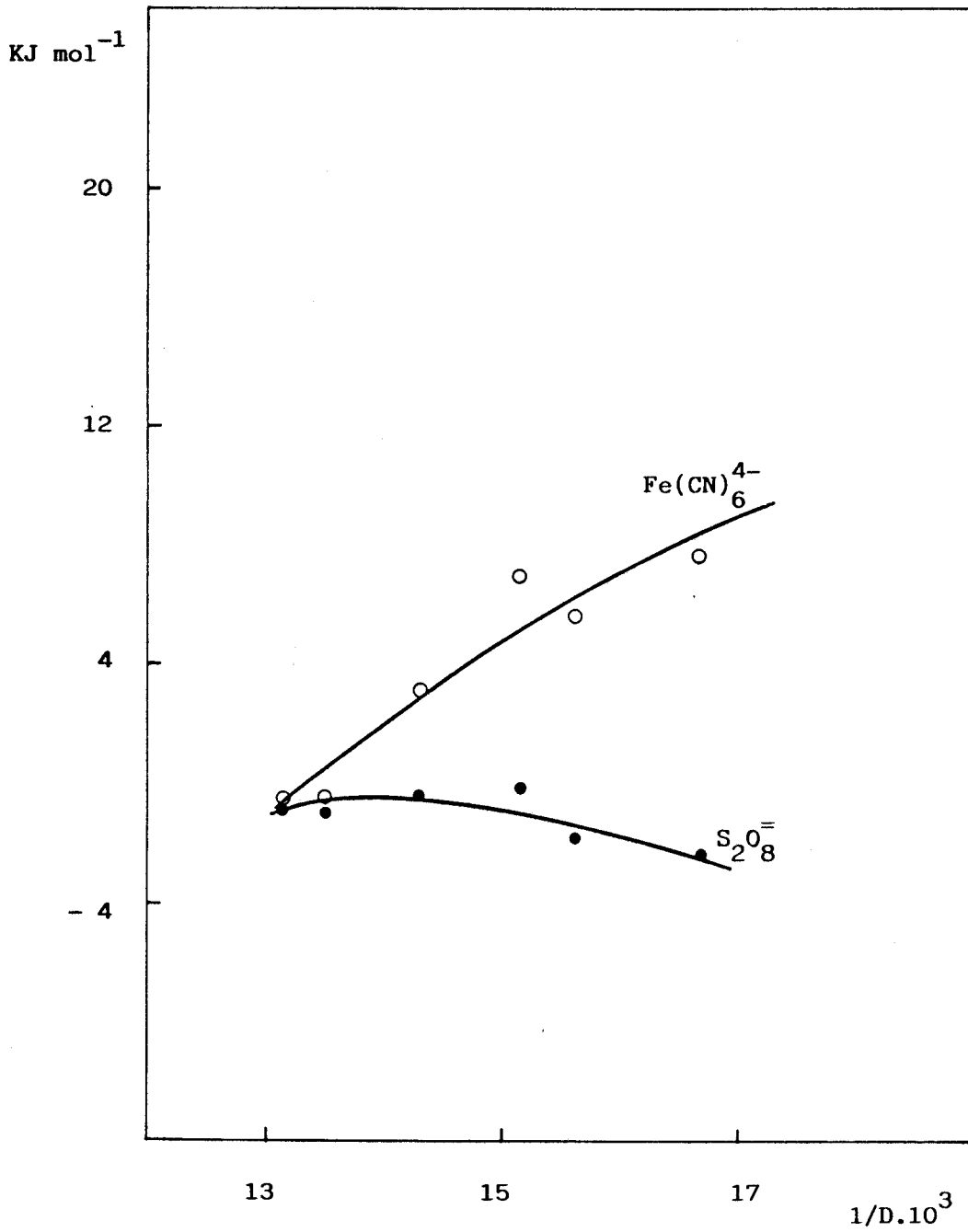


FIGURA 54.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t^0 de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

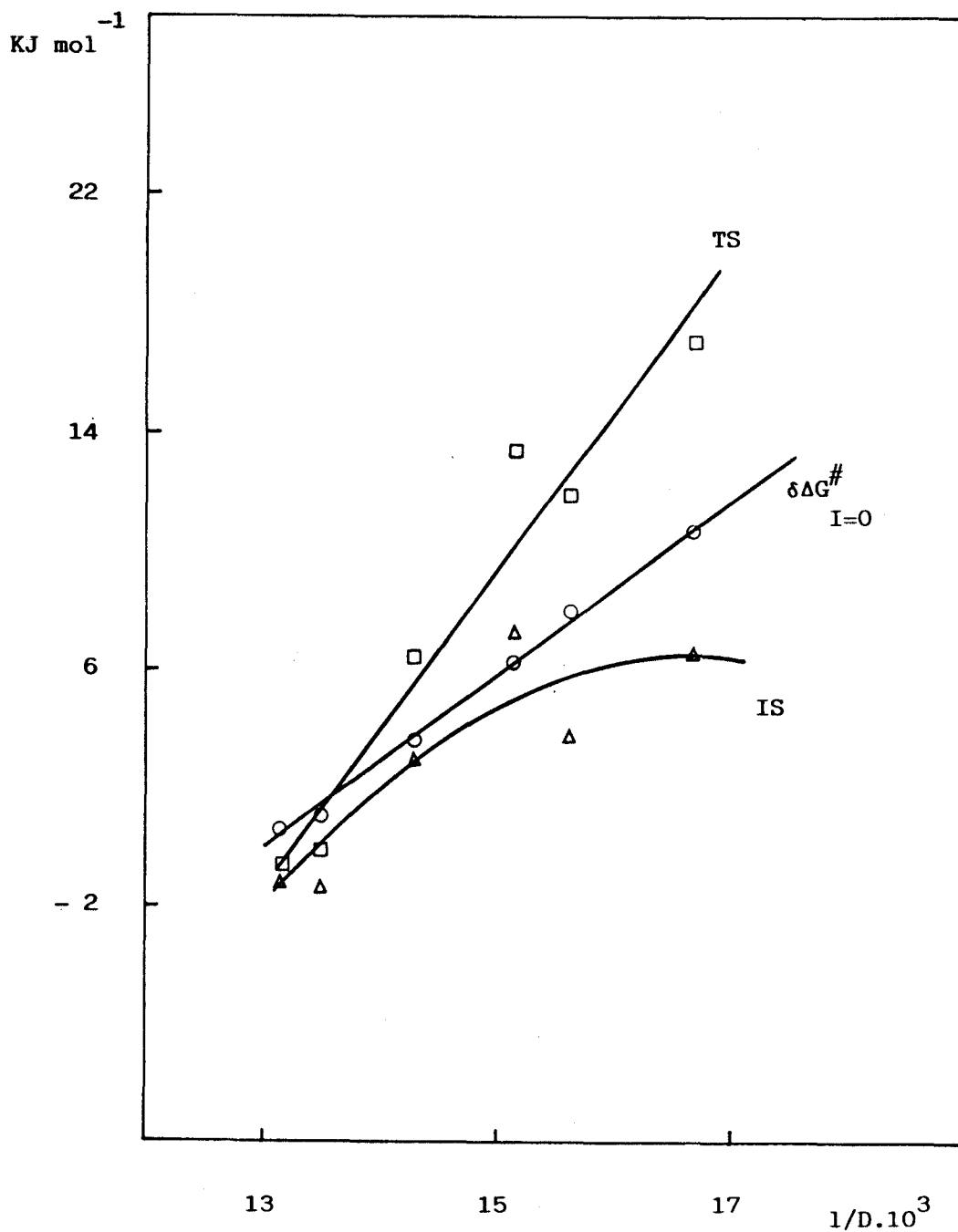


TABLA XIII.- REACCION FERROCIANURO-PEROXIDISULFATO POTASICO

Variaciones, relativas al agua, de la energía libre de reacción ($\delta\Delta G_{I=0}^\#$) y energía libre de transferencia (ΔG_t°), de los reactivos, del estado inicial (IS) y del estado de transición (TS) en las mezclas agua-codisolvente.

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,20	0,67	3,78	4,45	4,65
74	0,38	1,82	4,10	5,92	6,30
70	1,02	2,83	11,6	14,4	15,4
66	1,59	4,77	16,0	20,8	22,4
64		5,10	16,0	2,11	
60		7,09	23,3	30,4	

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\# / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,45	-0,09	0,42	0,33	0,78
74	0,89	-0,18	1,36	1,18	2,07
70	1,62	-0,45	1,89	1,44	3,06
66	2,79	1,93	8,16	10,1	12,9
64	3,45	3,80	13,4	17,2	20,7
60	5,19	5,50	19,2	24,7	29,9

TABLA XIII,- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: ETILENGLICOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{kJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,68	1,38	3,31	4,69	5,37
74	1,84	2,94	6,47	9,41	11,3
70	4,29	4,68	11,5	16,2	20,5
66	7,05	6,71	17,1	23,8	30,9
64	8,55	8,37	20,8	29,2	37,8
60	11,0	8,77	24,5	33,3	44,3

DISOLVENTE: GLICEROL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{kJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,99	-0,48	0,79	0,31	1,30
74	2,81	-0,12	2,20	2,08	4,89
70	6,13	0,83	5,44	6,27	12,4
66	8,10	1,85	9,13	11,0	19,1
64	9,52	2,32	11,0	13,3	22,8
60	12,0	3,03	15,4	18,4	30,4

TABLA XIII.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,72	0,19	1,69	1,88	2,60
74	1,36	0,80	2,62	3,42	4,78
70	2,68	1,48	6,53	8,01	10,7
66	4,61	1,40	9,67	11,1	15,7
64	5,90	1,46	10,3	11,8	17,7
60	9,10	2,28	15,6	17,9	27,0

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,45	-0,74	-0,42	-1,16	-0,71
74	0,95	-0,86	-0,60	-1,46	-0,51
70	3,42	-0,33	3,30	2,97	6,39
66	6,19	0,00	7,21	7,21	13,4
64	7,96	-1,85	5,68	3,38	11,8
60	11,6	-2,31	7,73	5,42	17,0

4.4.- REACCION IODURO POTASICO-FERRICIANURO POTASICO

La reacción de oxidación del yoduro con ferricianuro, muestra un comportamiento similar al de la reacción de oxidación del sulfito con este mismo oxidante, como puede comprobarse en las figuras 55 a 66. La comparación de las representaciones de ΔG_t° correspondientes a ambas reacciones, revela una notable semejanza. Como se recordará, cuando nos ocupábamos de la reacción sulfito-ferricianuro ya se indicó que la solvatación del complejo de hierro parecía condicionar la cinética. También parece ser ese el caso para la reacción

que ahora nos ocupa, y de ahí la semejanza entre uno y otro caso.

Esta semejanza es más profunda que la existente entre los procesos en que participa como oxidante el peroxidisulfato. En efecto, en aquellos casos, según se indicó, las variaciones de energía libre de reacción eran similares, pero esa semejanza, se originaba en una compensación de factores entrópicos y entálpicos que variaban en forma distinta en uno y otro caso. Sin embargo, los parámetros de energía y de entropía correspondientes a esta reacción y a la de oxidación del sulfito con ferricianuro varían en forma similar.

En general, podemos indicar, que los $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ no sólo muestran un comportamiento compensativo en lo que respecta a las variaciones de ΔG_t° para los estados iniciales y de transición. Dicha compensación se da, así mismo entre la entropía y la energía de activación y se traduce en semejanza en las variaciones de energías libres que resultan de variaciones no similares en los otros parámetros de activación. Así, en el caso de la oxidación del ferrocianuro con peroxidisulfato, las entalpías de activación decrecen con la proporción de metanol en el medio, mientras que el término $T\Delta S^{\#}$ crece en valor absoluto. En cambio para el proceso de oxidación de sulfito con ferricianuro el comportamiento es el inverso. Para la reacción yoduro-peroxidisulfato, los dos términos permanecen prácticamente constantes. En el caso de la glucosa, sucede lo contrario: Las energías de activación son en este caso prácticamente constantes y sufren grandes

variaciones (crecientes) en la oxidación del sulfito con ferricianuro. En este sentido, esta reacción recuerda más a la oxidación del ioduro con peroxidisulfato. Si embargo, estas dos últimas reacciones difieren entre sí, cuando se consideran las variaciones de los parámetros de activación en el caso de la sacarosa.

Esto que acabamos de indicar pone de relieve que las energías libres sufren variaciones mucho más suaves y sencillas que las entalpías y entropías, que muestran comportamientos complejos que se compensan entre sí.

FIGURA 55.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla METANOL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

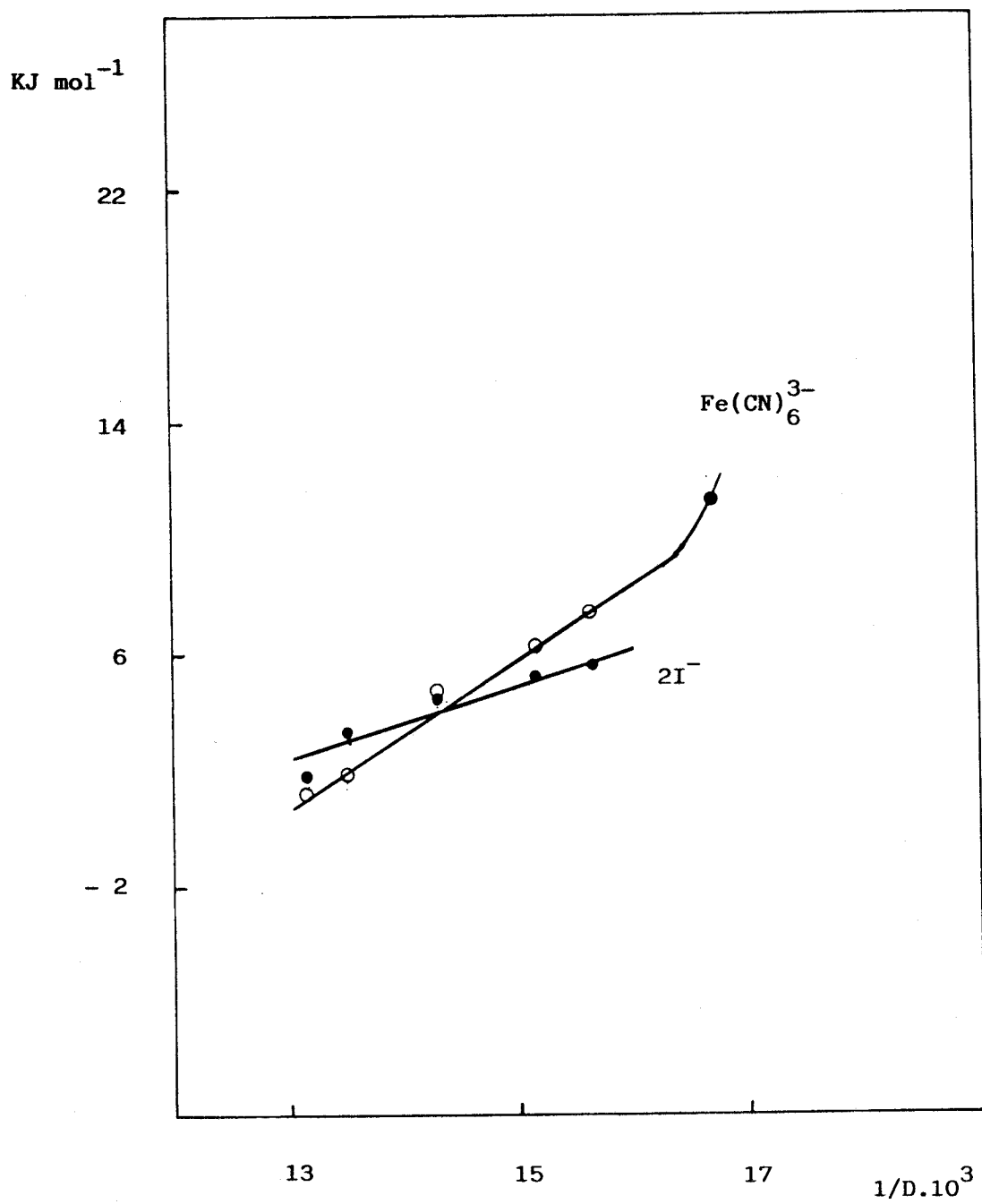


FIGURA 56.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **METANOL-AGUA** a $T = 298\text{ K}$

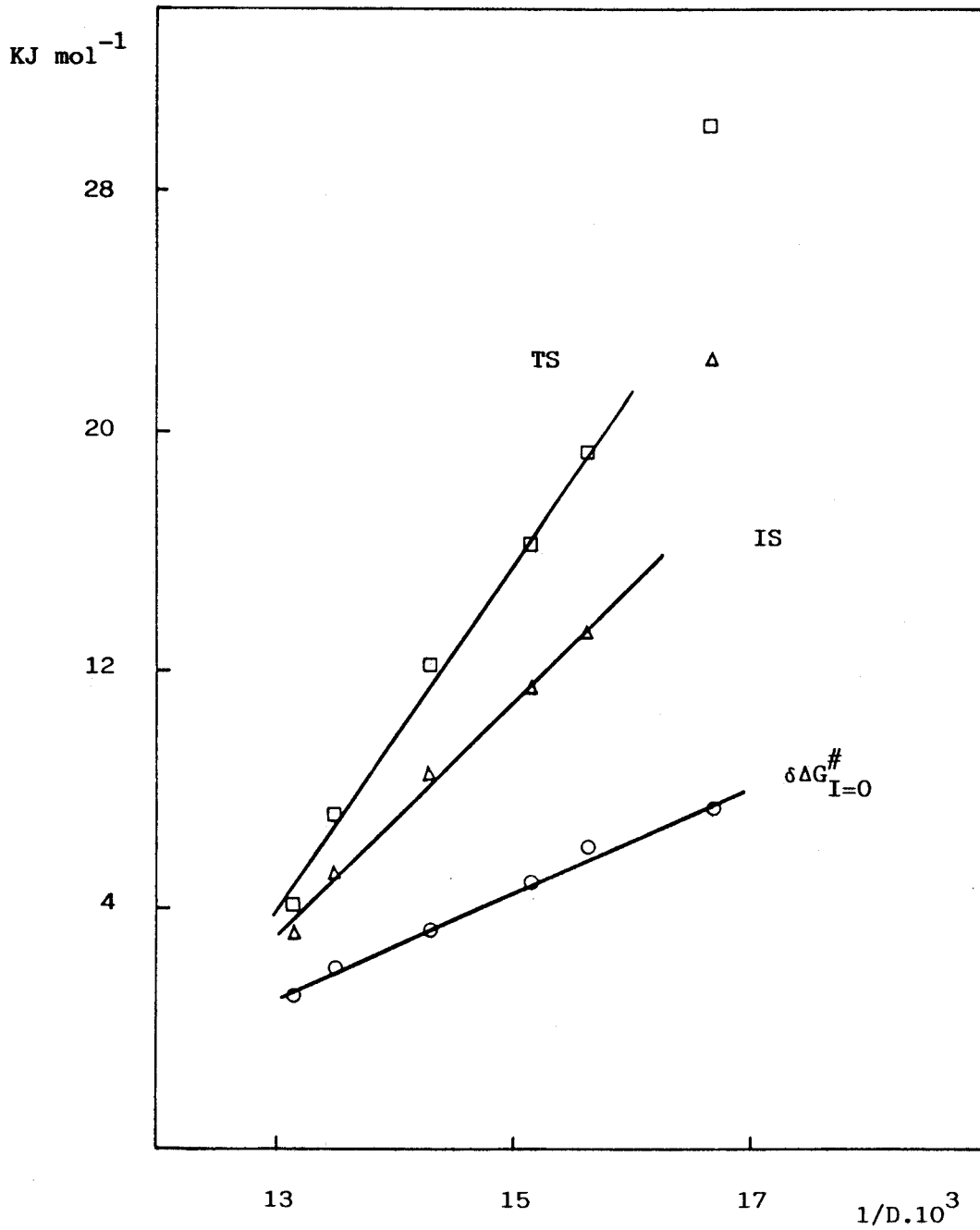


FIGURA 57.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla TERBUTANOL-AGUA a $T = 298\text{ K}$

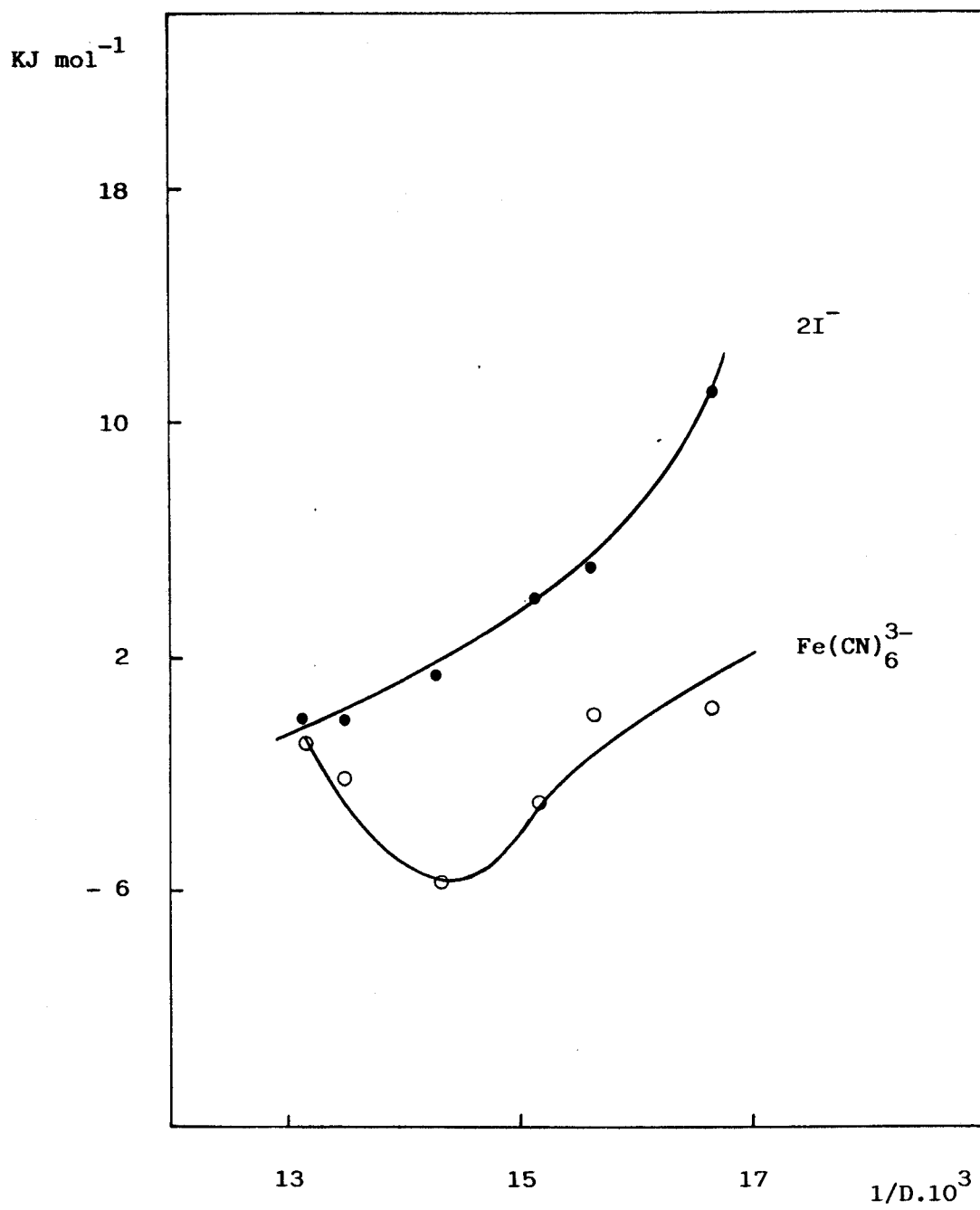


FIGURA 58.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **TERBUTANOL-AGUA** a $T= 298$ K

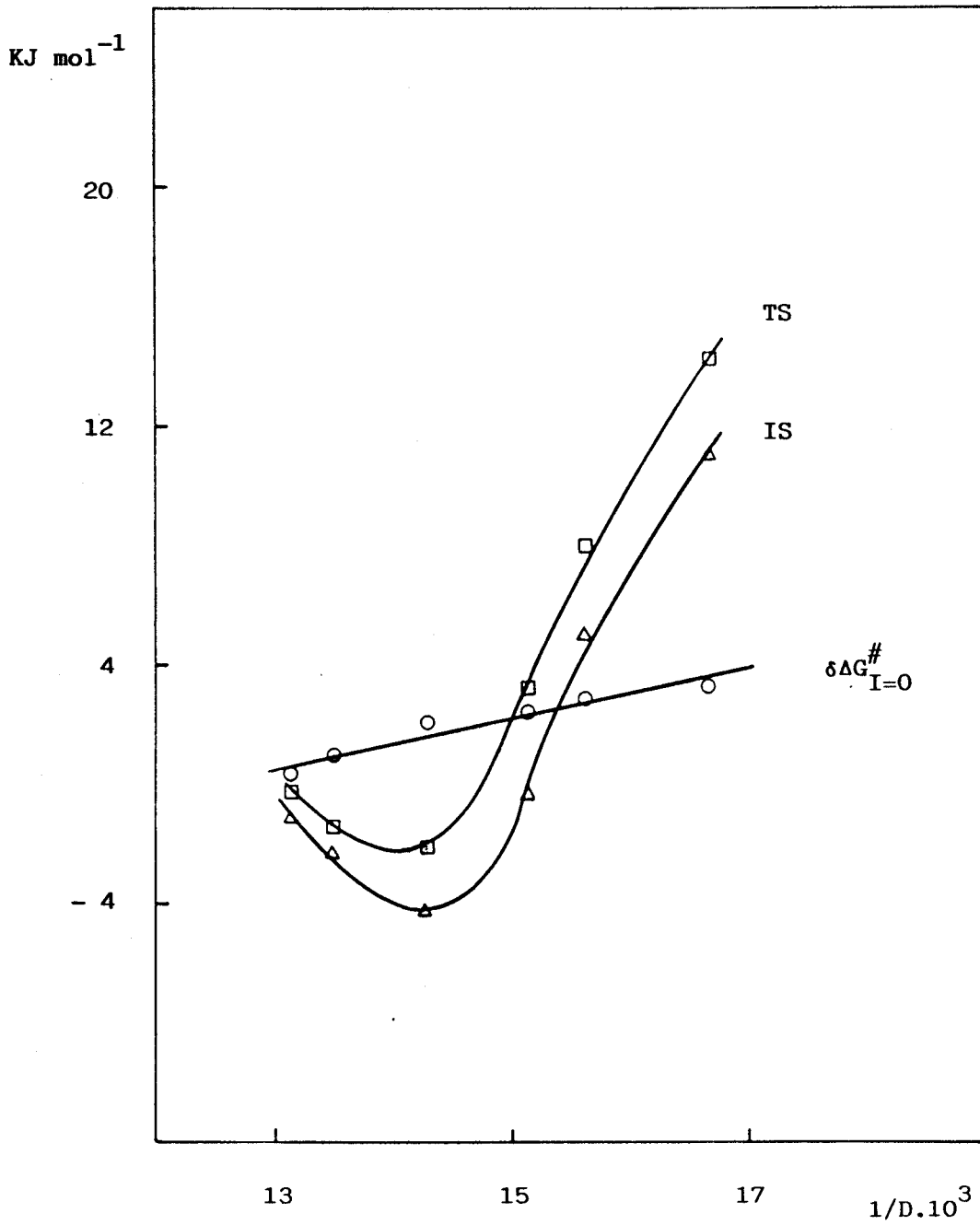


FIGURA 59.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla ETILENGLICOL-AGUA a $T = 298\text{ K}$

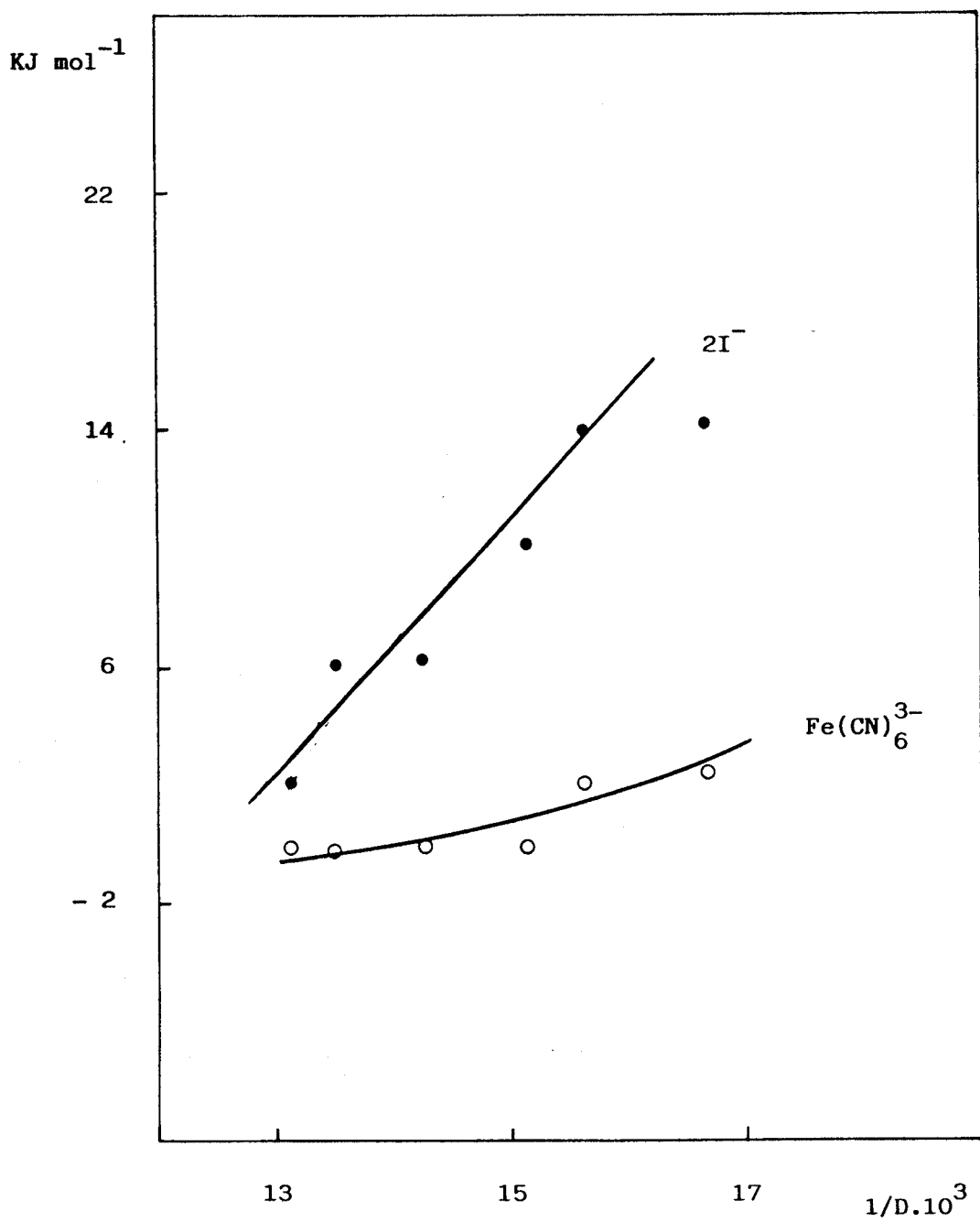


FIGURA 60.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla **ETILENGLICOL-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

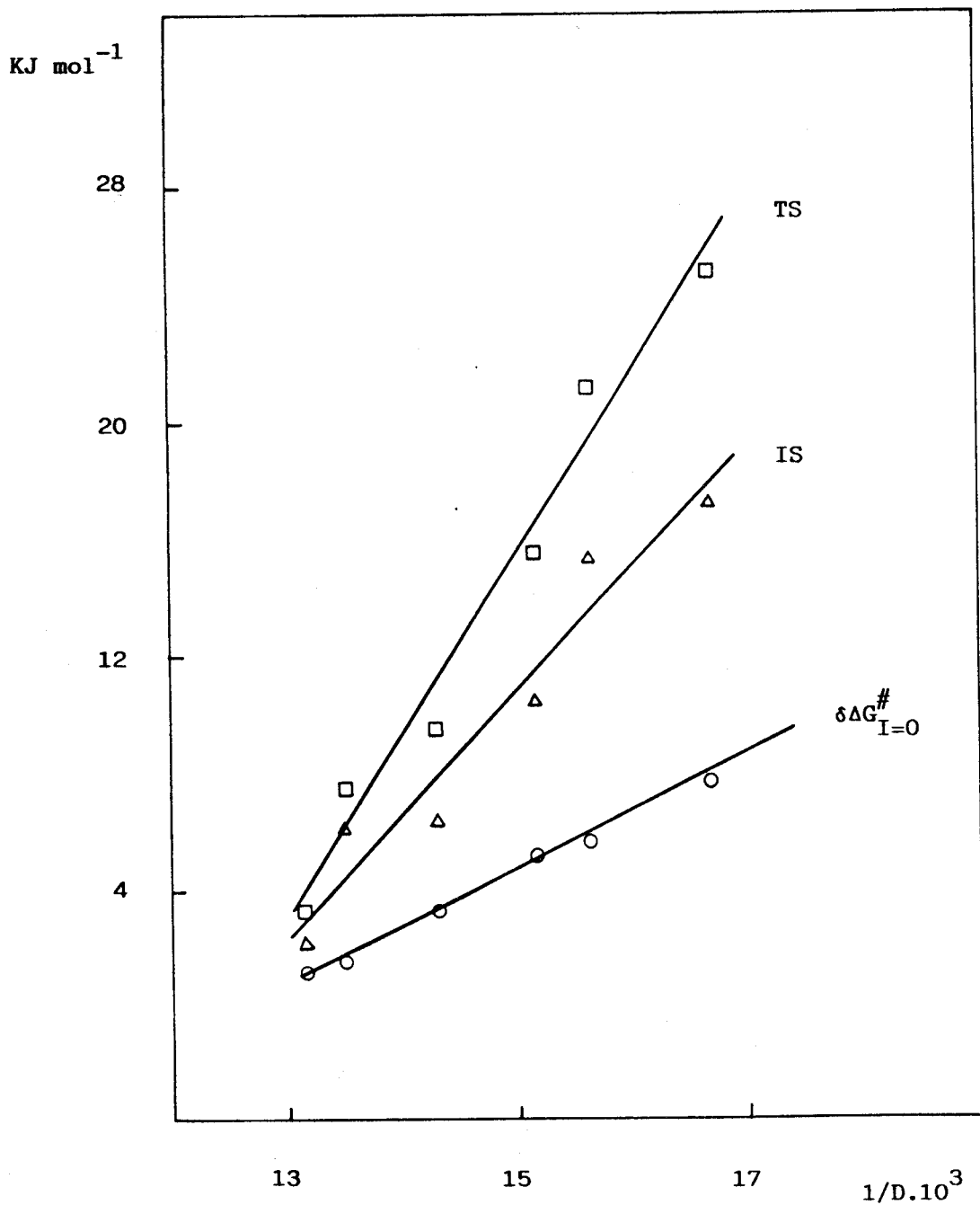


FIGURA 61.- Representación gráfica de ΔG_t^0 frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

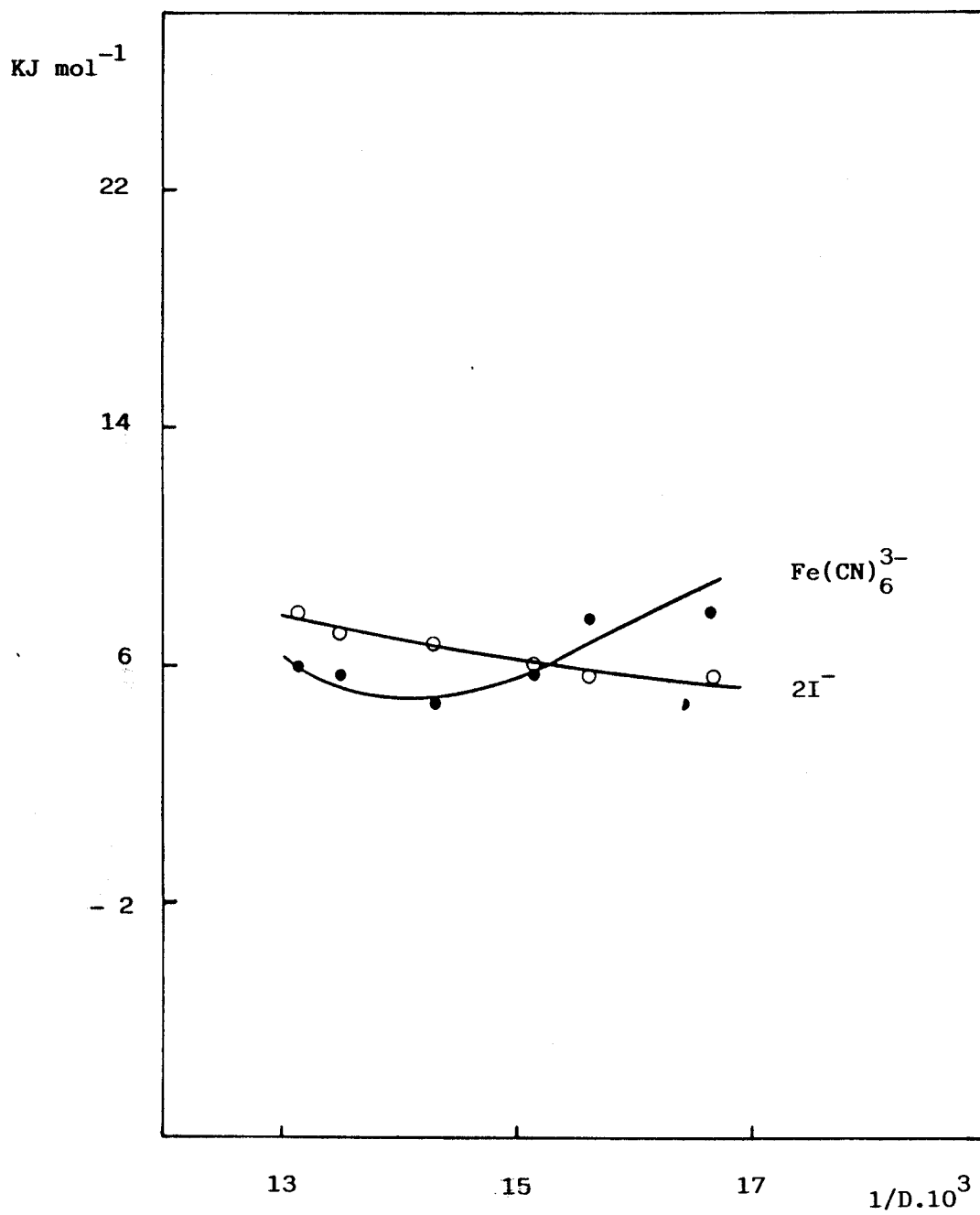


FIGURA 62.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla GLICEROL-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

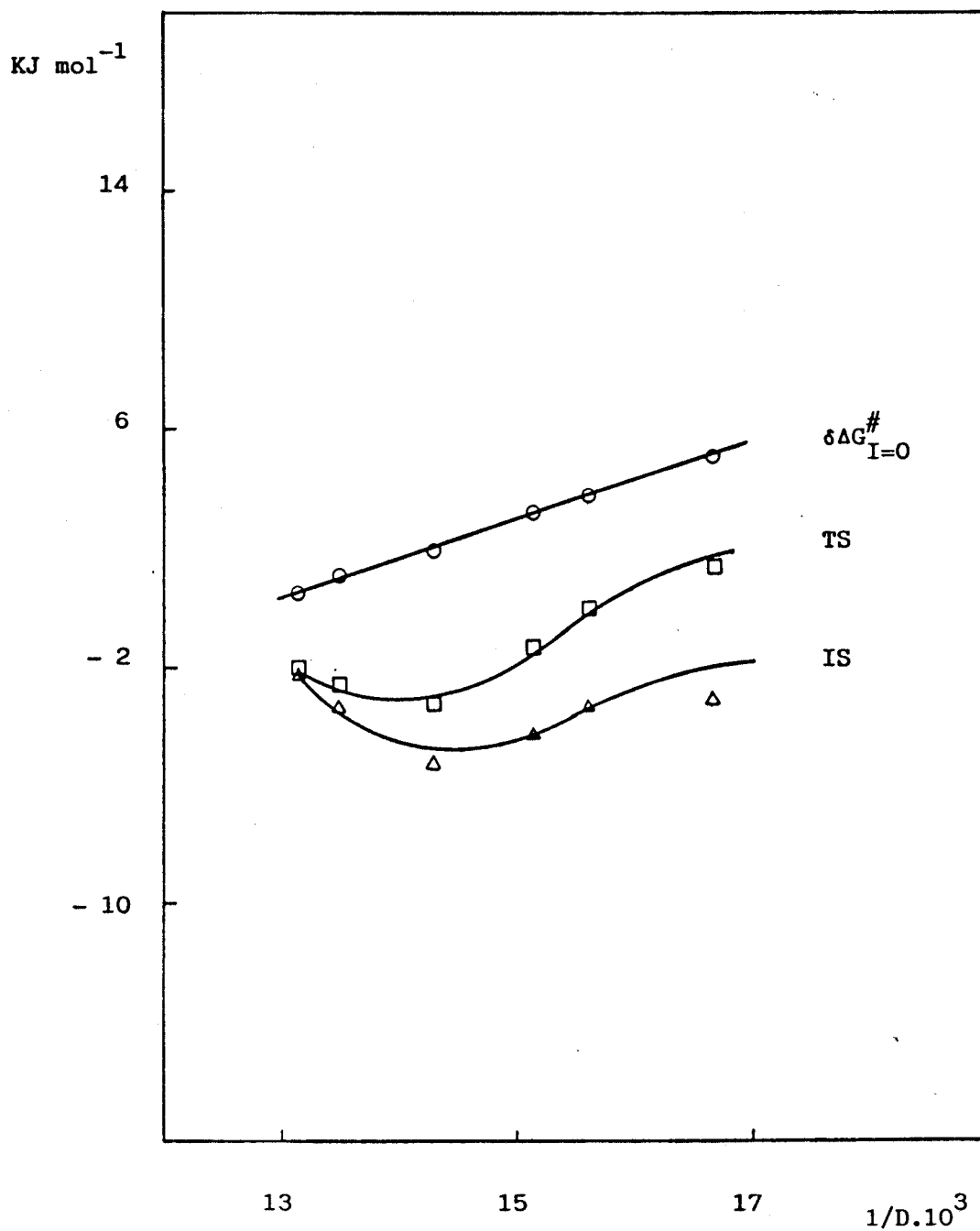


FIGURA 63.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla GLUCOSA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

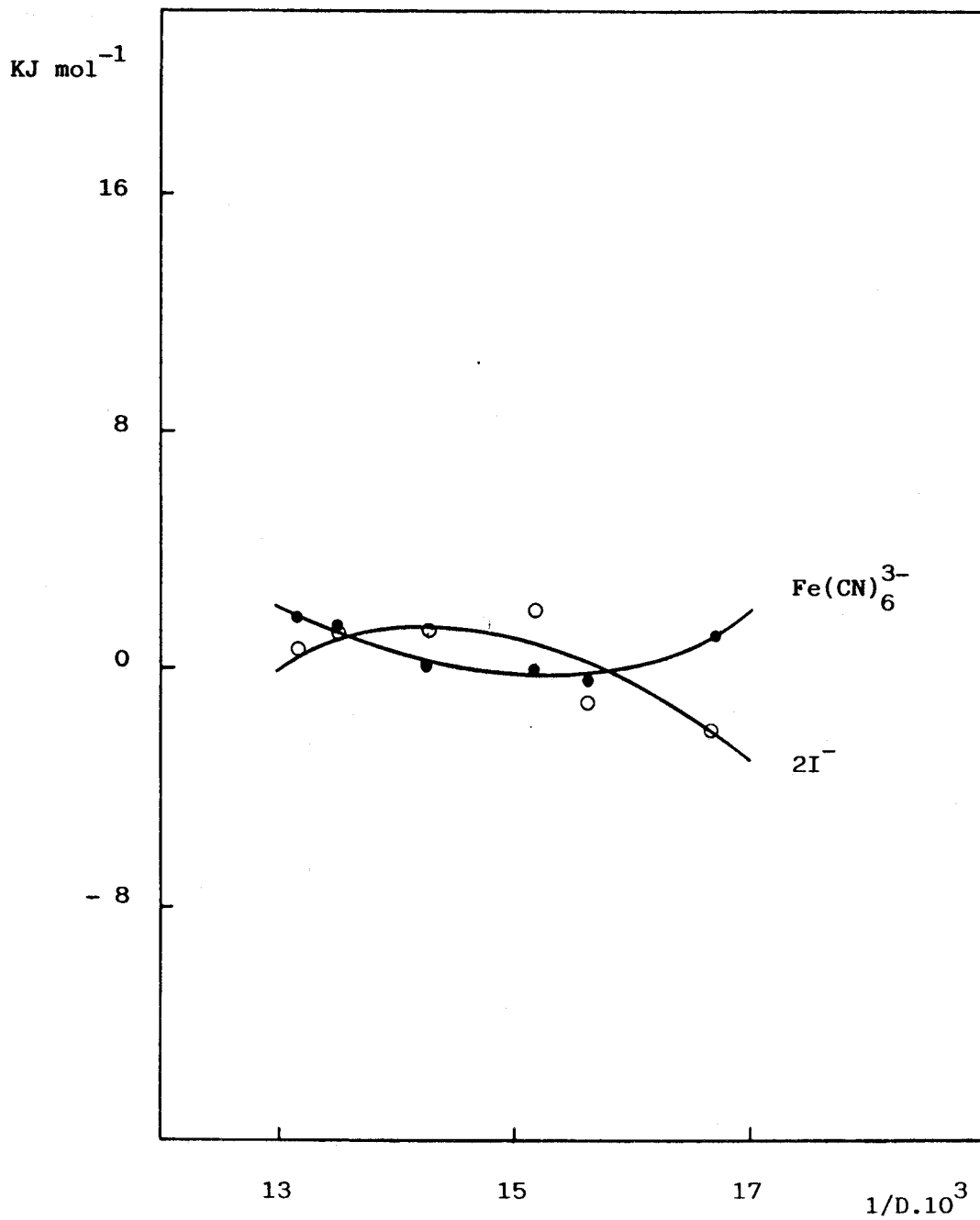


FIGURA 64.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para mezcla **GLUCOSA-AGUA** a $T = 298 \text{ K}$

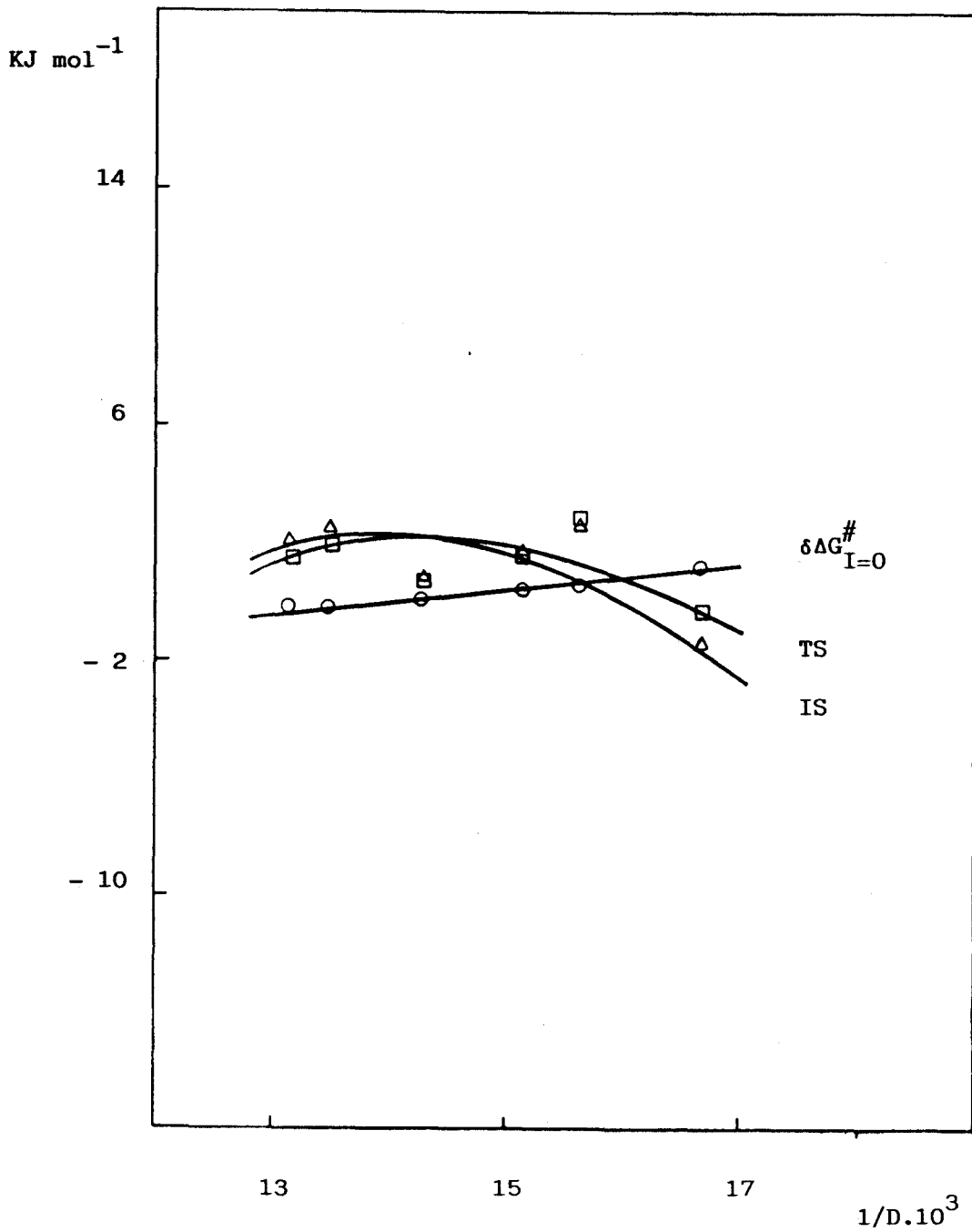


FIGURA 65.- Representación gráfica de ΔG_t° frente a $1/D$, de los reactivos para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298\text{ K}$

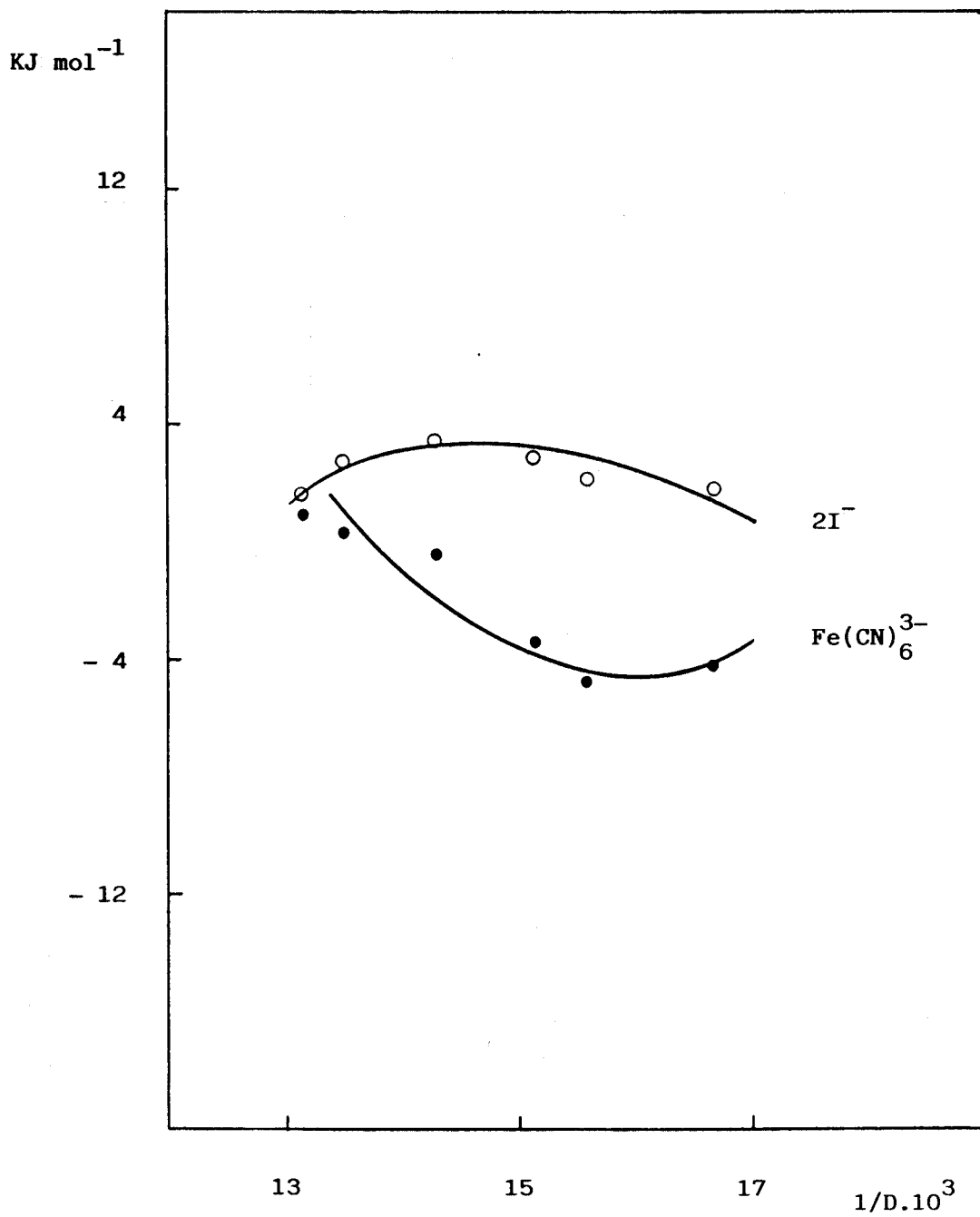


FIGURA 66.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y de ΔG_t° de los estados inicial (IS) y de transición (TS), frente a $1/D$ para la mezcla SACAROSA-AGUA a $T = 298 \text{ K}$

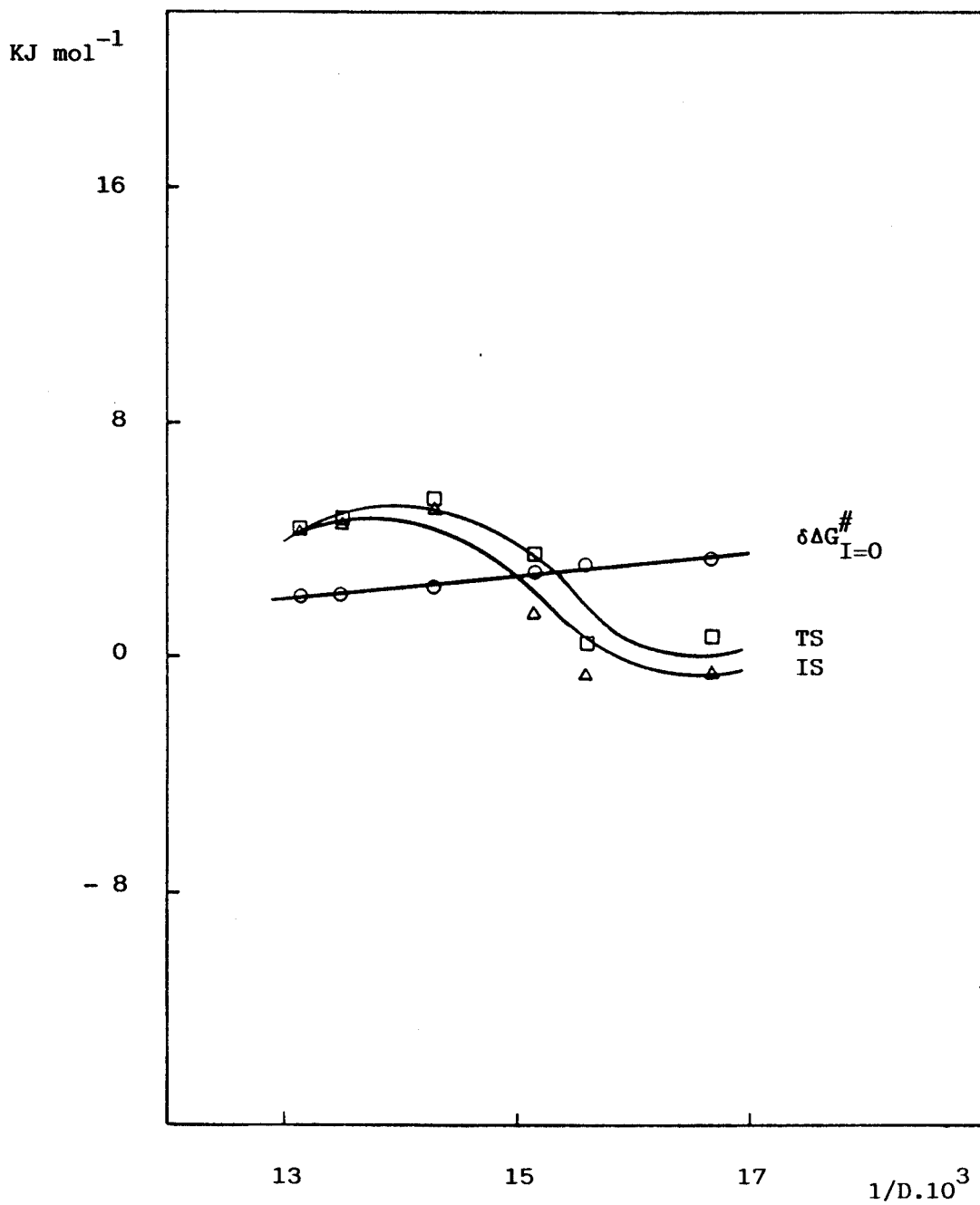


TABLA XIV.- REACCION IODURO POTASICO-FERRICIANURO POTASICO

Variaciones, relativas al agua, de la energía libre de reacción ($\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$) y energía libre de transferencia (ΔG_t°), de los reactivos, del estado inicial (IS) y del estado de transición (TS) en las mezclas agua-codisolvente.

DISOLVENTE: METANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	1,04	1,30	1,75	3,05	4,09
74	2,10	1,83	3,42	5,25	7,35
70	3,41	4,74	4,23	8,97	12,4
66	4,91	6,42	5,17	11,6	16,5
64	6,09	7,68	5,69	13,4	19,5
60	7,48	11,3	11,4	22,7	30,2

DISOLVENTE: TERBUTANOL-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^\circ / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,73	-0,02	-1,26	-1,28	-0,55
74	1,10	-0,10	-2,50	-2,60	-1,50
70	2,13	1,78	-5,95	-4,17	-2,04
66	2,89	4,06	-3,47	0,59	3,48
64	3,03	5,14	-0,07	5,07	8,10
60	3,51	11,0	0,08	11,1	14,6

TABLA XIV.- (CONTINUACION)

DISOLVENTE: GLUCOSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	-0,23	0,48	1,42	1,90	1,67
74	-0,28	1,06	1,33	2,39	2,11
70	-0,08	1,10	-0,22	0,88	0,80
66	0,33	1,78	-0,30	1,48	1,81
64	0,42	-1,62	-0,74	2,36	2,78
60	1,02	-2,36	0,98	-1,38	-0,36

DISOLVENTE: SACAROSA-AGUA

D	$\delta\Delta G_{I=0}^{\#} / \text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G_t^{\circ} / \text{KJmol}^{-1}$			
		SO_3^{2-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	IS	TS
76	0,05	1,50	0,71	2,21	2,26
74	0,10	2,72	0,14	2,58	2,68
70	0,46	3,42	-0,39	3,03	3,49
66	0,94	2,78	-3,40	-0,62	1,56
64	1,18	2,06	-4,80	-2,74	-1,56
60	1,43	1,76	-4,38	-2,62	-1,19

5.- CORRELACIONES ENTRE CONSTANTES DE VELOCIDAD
Y PARAMETROS DEL DISOLVENTE

Una de las aproximaciones mas utilizadas en la bibliografía a la hora de interpretar resultados similares a los del presente trabajo, consiste en intentar correlacionar los valores de constantes de velocidad con algún parámetro de polaridad del disolvente. En general, como ya se ha indicado, los parámetros de polaridad constituyen una medida más completa de la polaridad que la constante dieléctrica o cualquier otra característica física simple. De hecho, reflejan el comportamiento de todas las fuerzas moleculares

que actúan entre el soluto y las moléculas del disolvente. El problema en el uso de estos parámetros es que tácitamente estamos suponiendo que las interacciones intermoleculares en el sistema que se ha utilizado para obtener la escala de polaridad, son similares a las del sistema bajo estudio. Por ello, en general el uso de estos parámetros es restringido y la información que se obtiene cualitativa, (127).

Entre los parámetros de polaridad conocidos, uno de los más usado tradicionalmente ha sido el parámetro de Grunwald-Winstein, Y . Ello unido a la escasez de datos bibliográficos para los otros parámetros en mezclas disolvente orgánico-agua ha motivado el uso de este parámetro cuyo valor es, al menos, conocido en cuatro de las mezclas estudiadas, concretamente las mezclas alcohol-agua, (128).

En las reacciones que nos ocupan, si representamos $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente al parámetro Y , se observan variaciones lineales en todos los casos. La existencia de correlación lineal, con pendiente negativa, entre nuestros resultados experimentales y dicho parámetro, parece indicar, como era esperable, que la polaridad de las mezclas o más concretamente su capacidad de solvatación de aniones es un factor decisivo a la hora de determinar la reactividad. No obstante, no es el único factor existente ya que las pendientes de las rectas obtenidas varían al variar el disolvente.

De lo que acabamos de indicar se deduce la necesidad de considerar otro tipo de factores. De hecho, cuando se habla de polaridad del disolvente es conveniente considerar

dos aspectos distintos, (129). El primero y mas obvio, es estático y está relacionado con la solvatación de reactivos, productos y estado de transición, debida a interacciones electrostáticas fuertes. El segundo, bastante menos comprendido, es de naturaleza mecánica. Si, como es normal, se desplaza carga en una reacción los dipolos del disolvente responderán de alguna forma dependiente del tiempo a este movimiento. En una situación extrema, la carga se puede mover tan rápidamente que los dipolos del disolvente se queden casi "congelados" durante el proceso. En el otro extremo, la carga se mueve tan lentamente que los dipolos del disolvente tienen tiempo de reorientarse de forma que se obtiene una solvatación de equilibrio en cada una de las etapas del proceso. Entre ambos extremos, se pueden obtener situaciones intermedias con solvatación de no equilibrio. En cualquier caso, está claro que la dinámica del disolvente puede estar de alguna forma relacionada con la dinámica de la etapa intrínseca de transporte de carga. Así, el movimiento de las moléculas de disolvente puede y de hecho influye en la constante de velocidad.

Concretamente, Miller, (130), ha observado un desplazamiento dependiente del tiempo del valor de ΔG en una transferencia electrónica adiabática. El autor achacó este desplazamiento a la energía de reorganización del disolvente dependiente del tiempo. Kosower, (131), ha sugerido que el movimiento del disolvente controla el tiempo de vida de los estados excitados de transferencia de carga para derivados

arilaminonaftalensulfonatos. Asimismo , Weaver, (132), basándose en estudios electroquímicos y Kosower, (133), en fotoquímicos han aplicado modelos teóricos para explicar la correlación observada entre la velocidad de la transferencia electrónica que estudian y el tiempo de relajación longitudinal del disolvente. Seguidamente veremos que tipo de dependencia es esperable entre ambos parámetros.

En general, la constante de velocidad para una reacción de transferencia electrónica, sin incluir el término termodinámico, viene dado por :

$$k = A \exp \left[- (\Delta G_{out}^{\#} + \Delta G_{in}^{\#}) / RT \right] \quad [1]$$

$\Delta G_{in}^{\#}$ es la energía de reorganización de esfera interna y es independiente del disolvente. $\Delta G_{out}^{\#}$ es la energía de reorganización de esfera externa que según la teoría de Marcus viene dada por, (134) :

$$\Delta G_{out}^{\#} = \frac{e^2}{4} \left[\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{R_e} \right] \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right] \quad [2]$$

donde n es el índice de refracción, ϵ la constante dieléctrica estática, r_1 , r_2 el radio de los reactivos y R_e es la distancia entre los centros de los reactivos en el estado de transición.

Por último, A es el factor preexponencial.

Tradicionalmente este último término se ha considerado como una frecuencia de colisión independiente del disolvente,

$$A = K_p k_{e1} \nu_n \quad [3]$$

K_p es la constante de equilibrio para la formación del complejo precursor previo a la transferencia electrónica a partir de los reactivos separados, k_{e1} es el coeficiente de transmisión electrónico independiente del disolvente y ν_n es un factor de frecuencia nuclear. Aunque K_p es probablemente insensible al disolvente por otra vía que no sean los términos electrostáticos, ν_n contiene contribuciones de la frecuencia de reorientación del disolvente ν_{os} así como de las vibraciones de enlace de los reactivos, ν_{in} . Para muchas reacciones, $\nu_{in} > \nu_{os}$, por lo que ν_n queda fundamentalmente determinado por ν_{in} . No obstante, tratamientos recientes, (135), han mostrado que para algunas reacciones de transferencia electrónica la dinámica de reorganización del disolvente puede aportar una contribución importante a ν_n . Dicho de otra manera, en estos casos el factor de frecuencia estaría controlado por la velocidad de relajación del disolvente, τ_L^{-1} , donde τ_L es el tiempo de relajación longitudinal. Esta magnitud está, a su vez, relacionada con el tiempo de relajación de Debye, obtenido a partir de medidas dieléctricas, mediante la siguiente expresión:

$$\tau_L = \frac{n^2}{\epsilon} \tau_D \quad [4]$$

Por lo que en el caso que estamos considerando debe cumplirse que, (136):

$$k \propto \tau_L^{-1} \quad [5]$$

En este punto es conveniente realizar la siguiente aclaración. Para aquellos disolventes que no siguen un comportamiento Debye, es decir que no tienen un tiempo de relajación dieléctrico simple, sino una distribución continua, (137), no existe en la actualidad una definición precisa de la escala de tiempo que debe aplicarse a las reacciones de transferencia electrónica, (138). Es decir, no puede aplicarse la ecuación [4] para obtener τ_L . De los disolventes empleados en el presente trabajo, sólo existen en la bibliografía datos de τ_D para los alcoholes, (139), (140), (141), presentando además estos disolventes un comportamiento Debye por lo que son aplicables las ecuaciones [4] y [5]. Las mezclas alcohol-agua serán, por tanto, las que se considerarán a continuación.

Teniendo en cuenta la expresión general [1] y dependiendo de que ν_n esté fundamentalmente determinado por la frecuencia de vibración de enlace de esfera interna, ν_{in} , o por la reorientación del disolvente, ν_{os} , pueden obtenerse los siguientes casos límites:

$$\ln k \propto -(1/n^2 - 1/D) \quad [6]$$

ó

$$\ln k \propto \ln \tau_L^{-1} \quad [7]$$

respectivamente, (142), (143).

Por tanto, con el fin de analizar cual es la importancia relativa de ambos efectos sobre las reacciones estudiadas, hemos representado $\delta\Delta G_{I=0}^\#$ frente a los parámetros $\delta(1/n^2 - 1/D)$ y $\delta \ln \tau_L^{-1}$. Dichas representaciones para las cuatro mezclas de alcoholes utilizadas se encuentran en las figuras 67 a 74. Los valores correspondientes a las constantes dieléctricas ópticas para los distintos medios se tomaron de la bibliografía, (144), excepto para la mezcla terbutanol-agua que fueron medidas en nuestro Departamento, (145).

Como puede verse en las figuras 67 a 70, al representar $\delta\Delta G_{I=0}^\#$ frente a $\delta(1/n^2 - 1/D)$ solamente se observa una correlación lineal aceptable en el caso de la reacción ferrocianuro-peroxidisulfato. En cualquier caso, el hecho de que exista o no correlación carece de sentido ya que la teoría de Marcus, (134), predice un aumento de $\delta\Delta G_{I=0}^\#$ al aumentar $\delta(1/n^2 - 1/D)$ totalmente en contra de lo observado experimentalmente. Este tipo de comportamiento ha sido, de hecho, observado por otros autores, (146). Según dichos autores, la desviación de la predicción teórica puede probablemente deberse a interacciones específicas que no aparecen reflejadas en un modelo dieléctrico continuo. También, un motivo de las desviaciones podría ser la no consideración del término termodinámico de la ecuación [1].

Por otra parte, y como se refleja en las figuras 71 a 74, en las que se ha representado $\delta\Delta G_{I=0}^\#$ frente a $\delta \ln \tau_L^{-1}$,

FIGURA 67.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta(1/n^2 - 1/D)$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción SULFITO-FERRICIANURO.

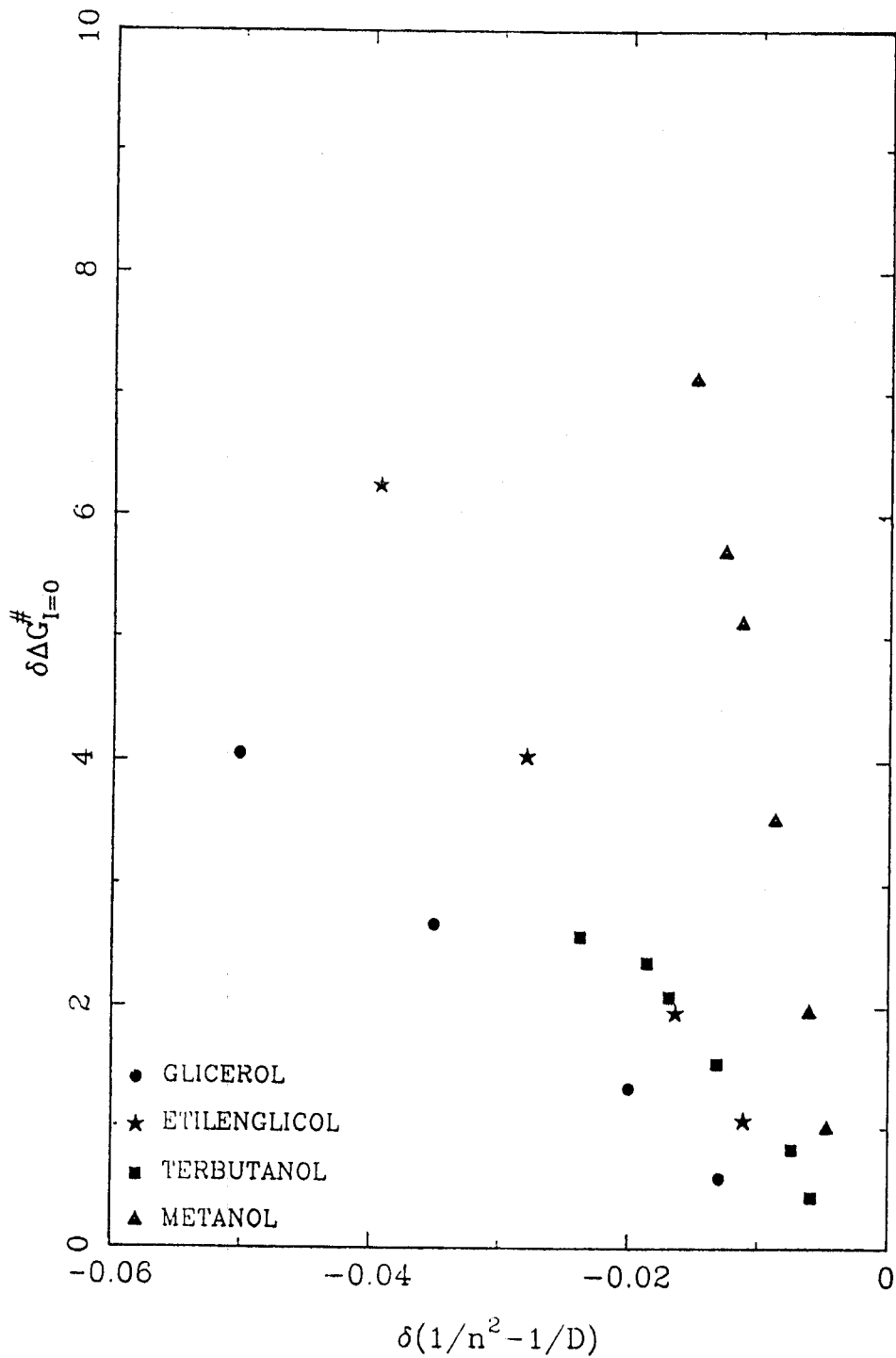


FIGURA 68.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta(1/n^2 - 1/D)$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción IODURO-PEROXIDISULFATO.

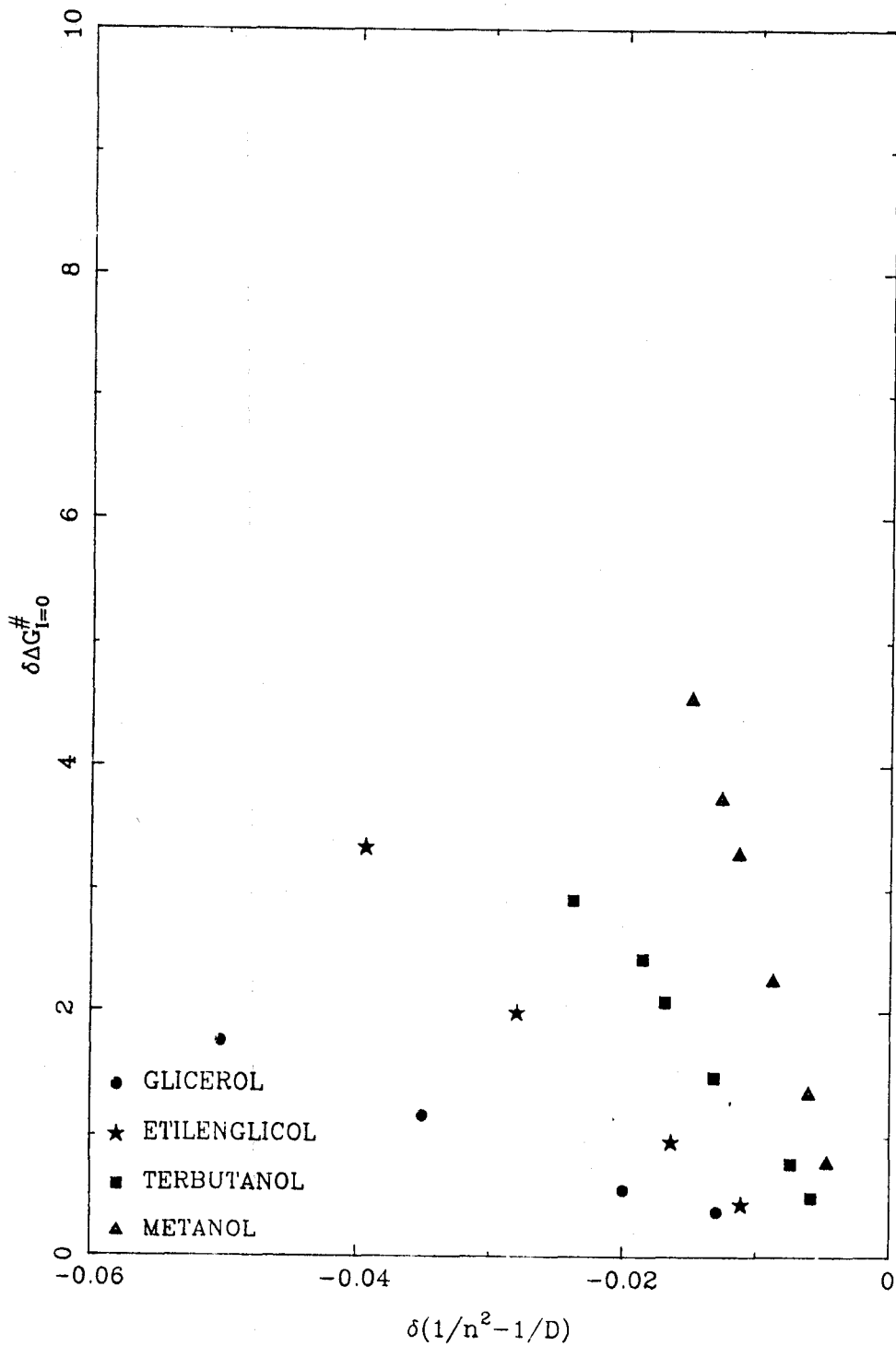


FIGURA 69.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta(1/n^2 - 1/D)$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción FERROCIANURO-PEROXIDISULFATO.

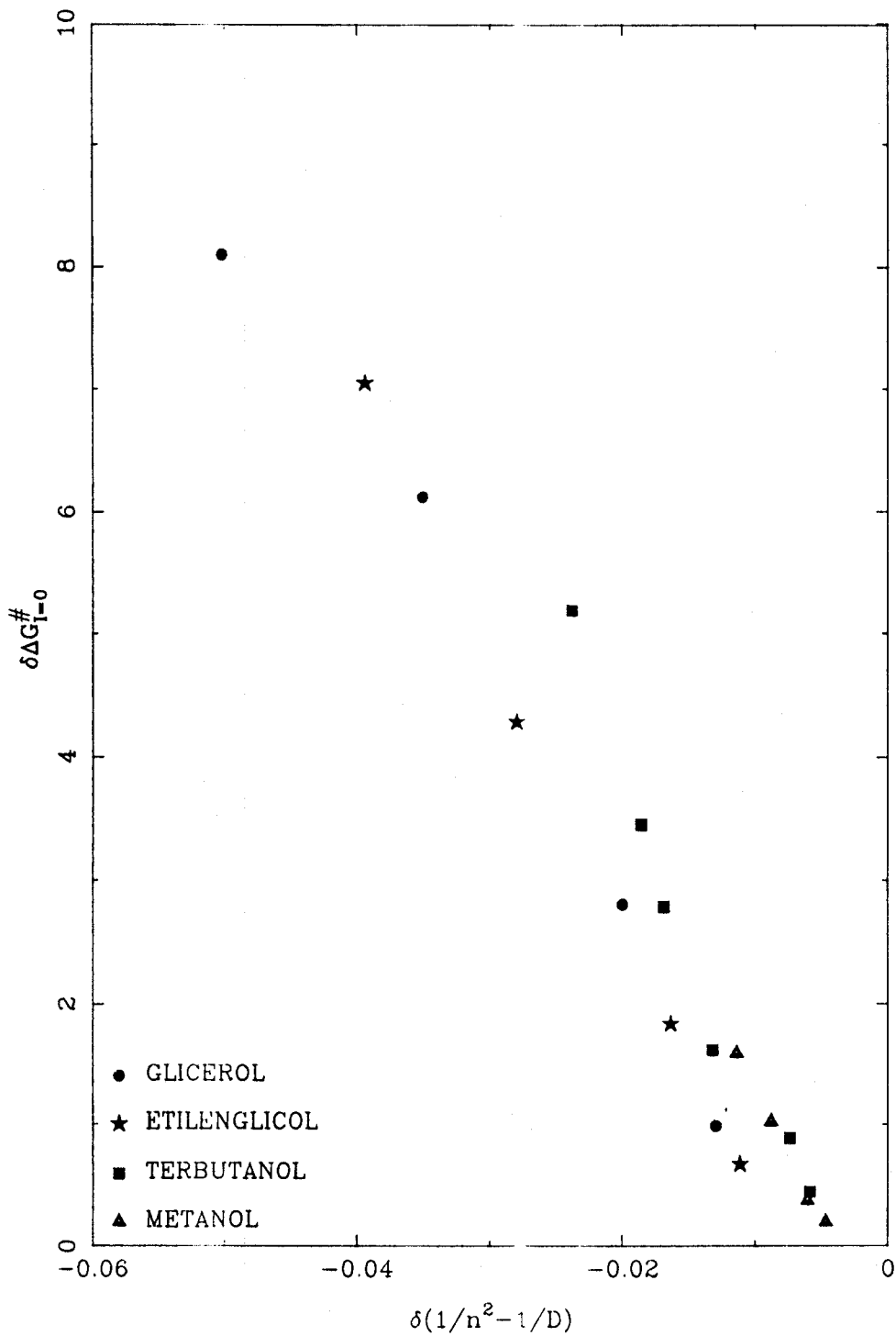


FIGURA 70.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta(1/n^2 - 1/D)$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción IODURO-FERRICIANURO.

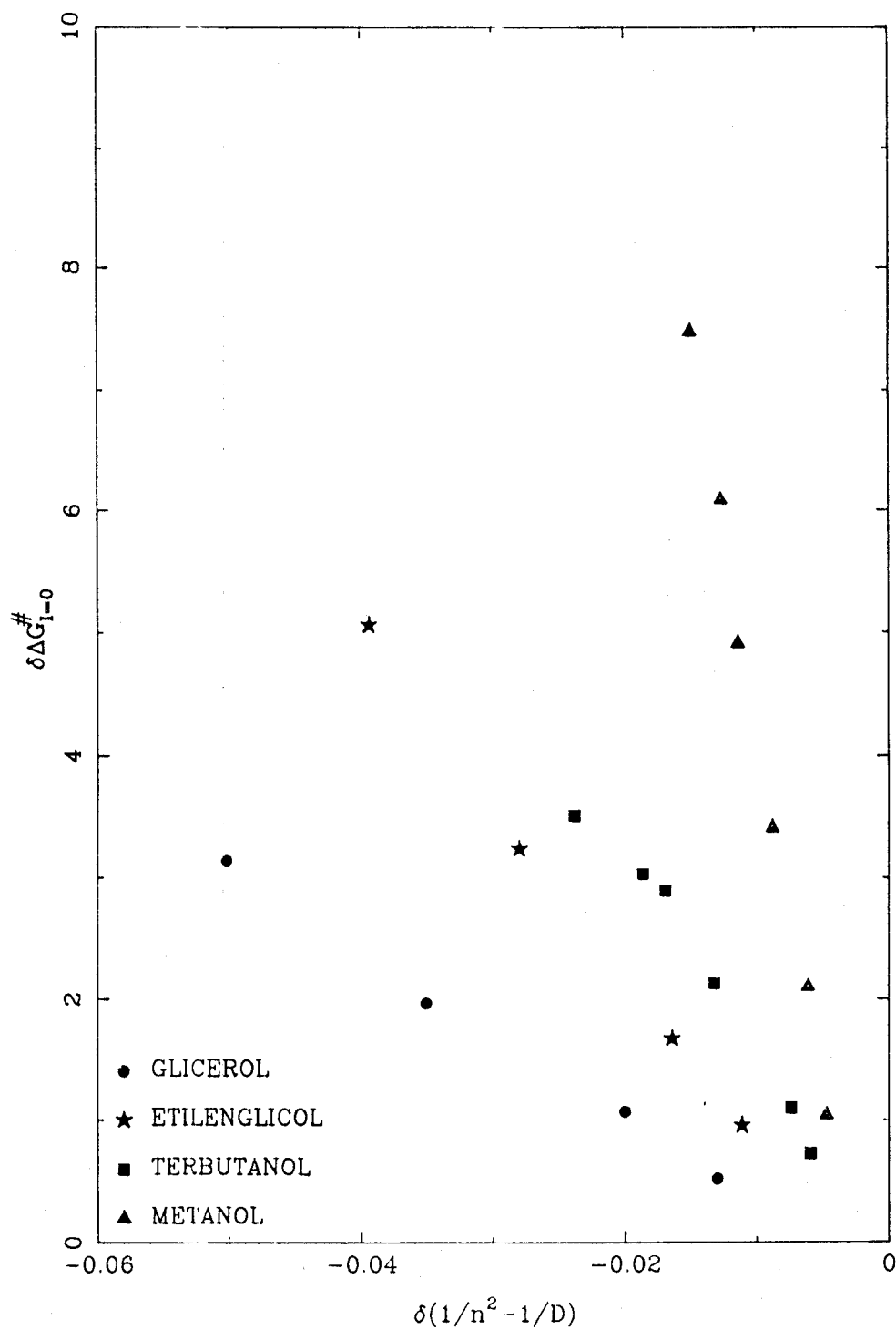


FIGURA 71.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta\ln \tau_L^{-1}$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción **SULFITO-FERRICIANURO**.

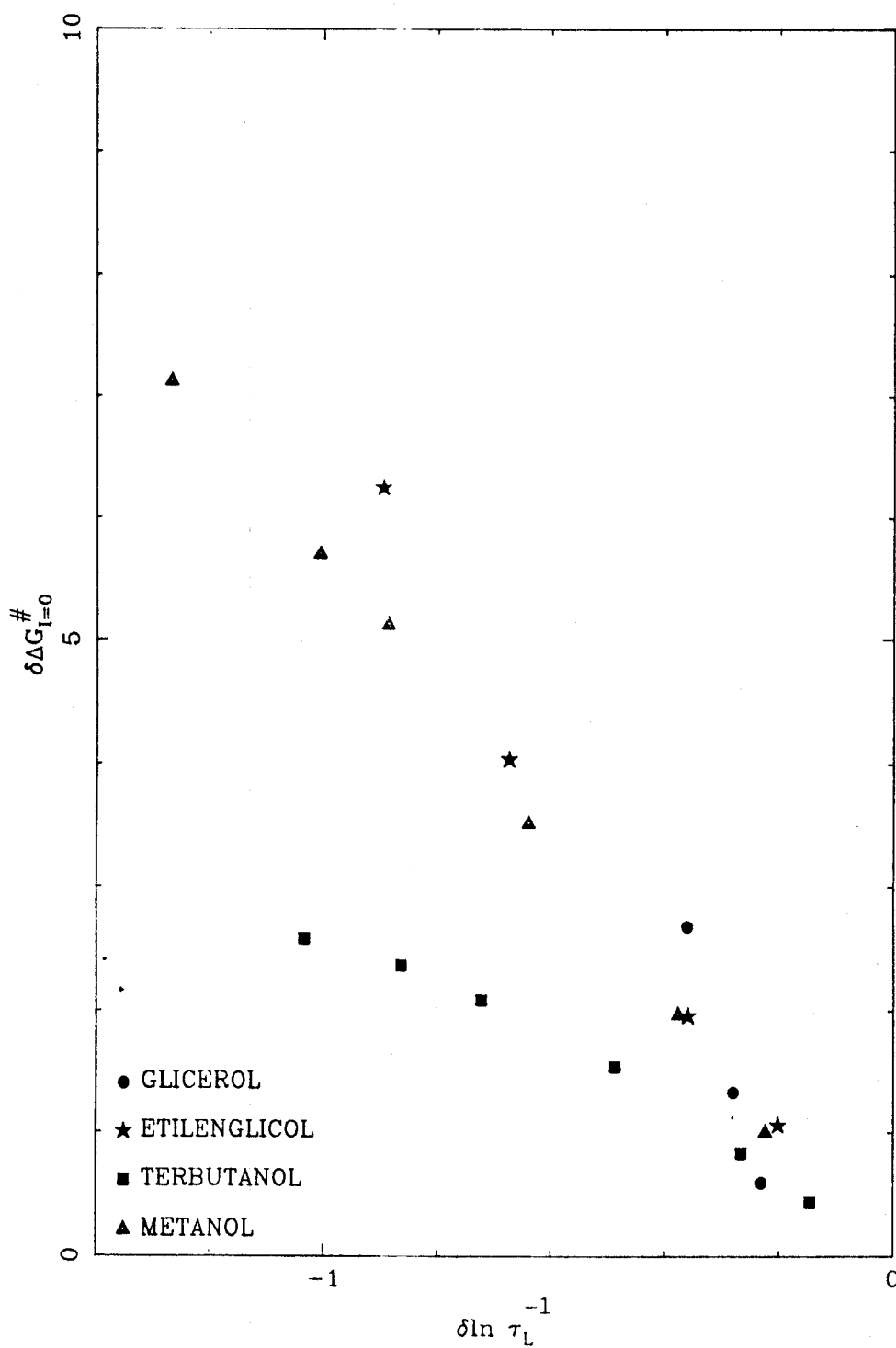


FIGURA 72.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta\ln \tau_L^{-1}$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción IODURO-PEROXIDISULFATO.

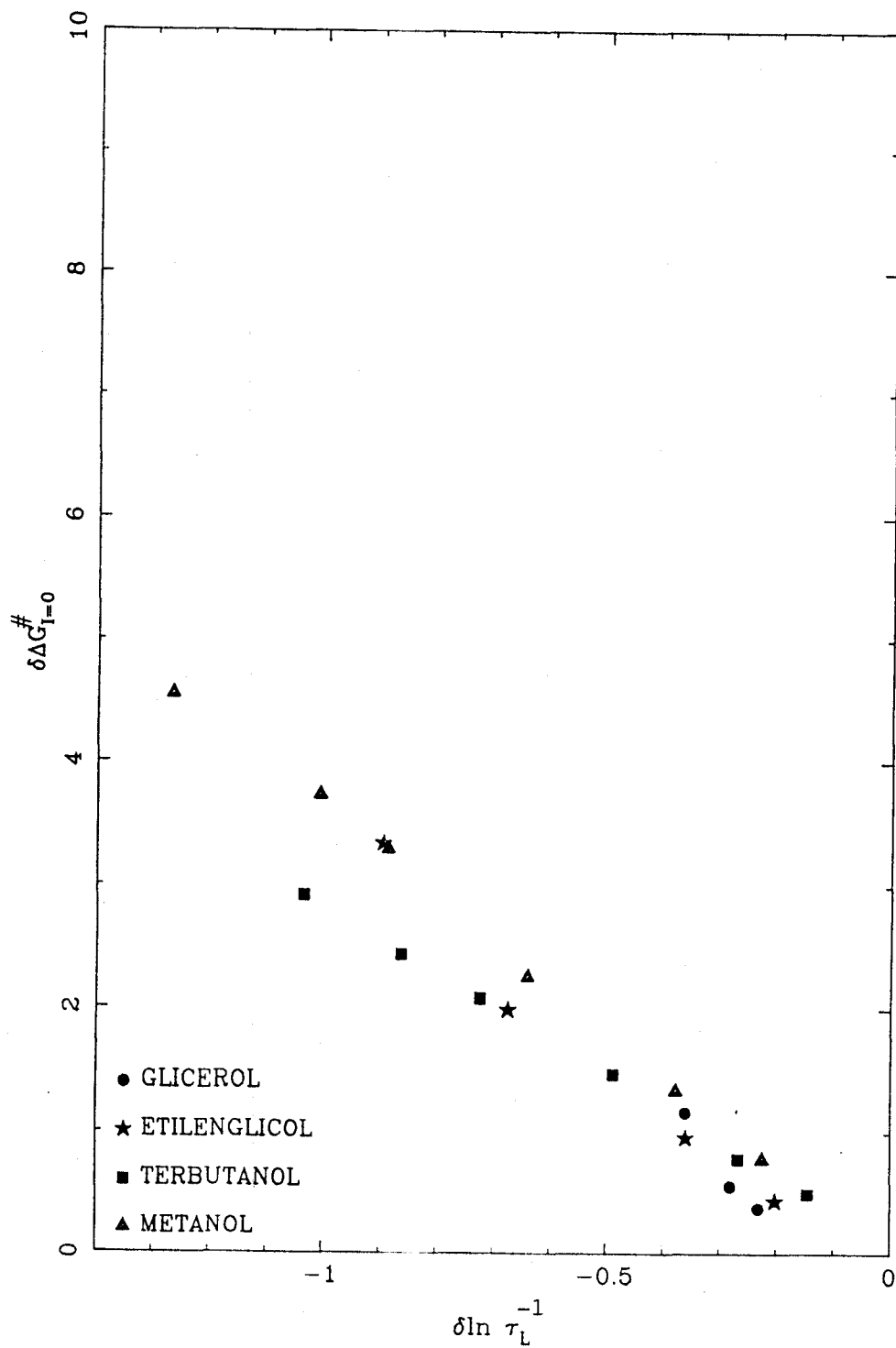


FIGURA 73.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta\ln \tau_L^{-1}$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción FERROCIANURO-PEROXIDISULFATO.

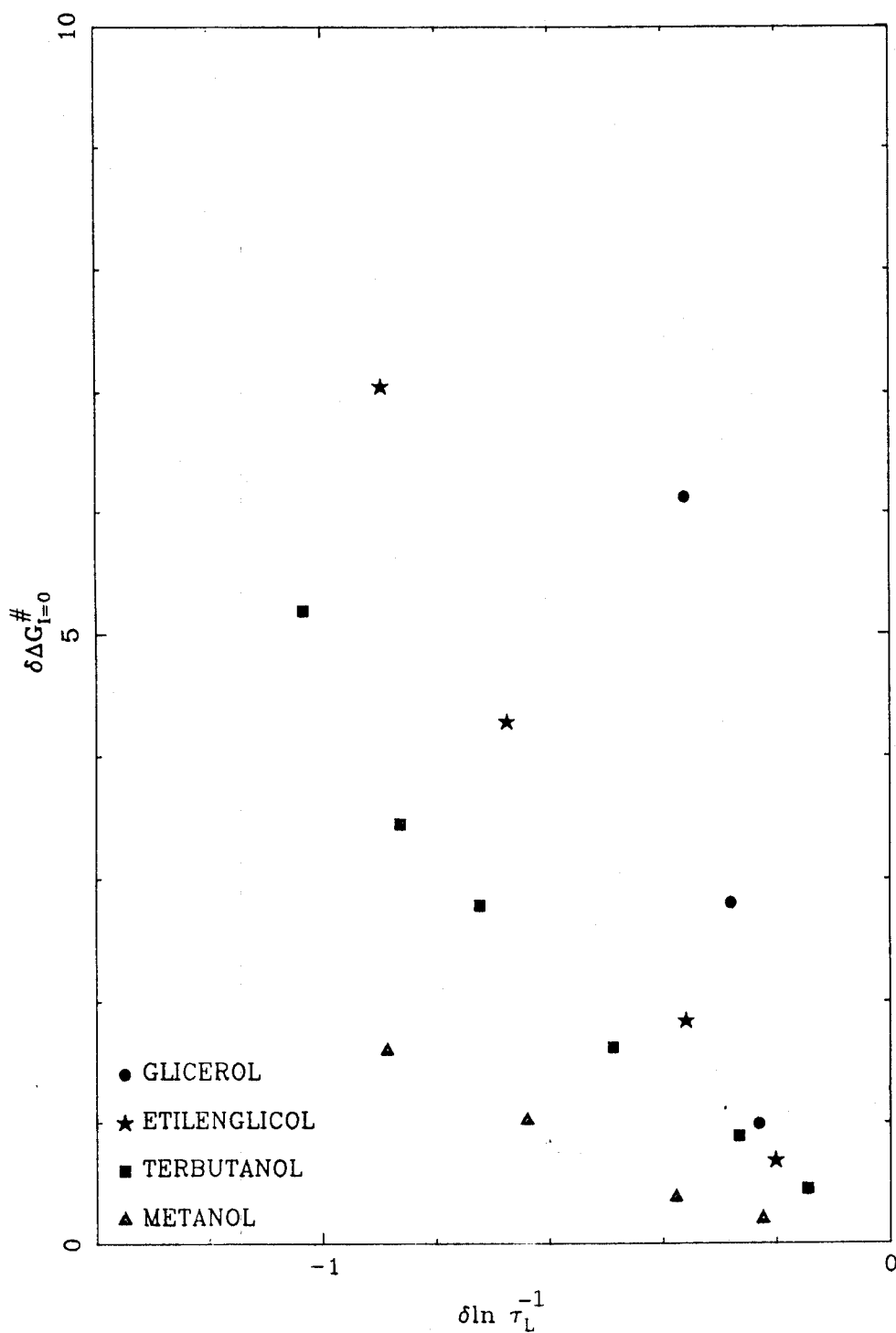
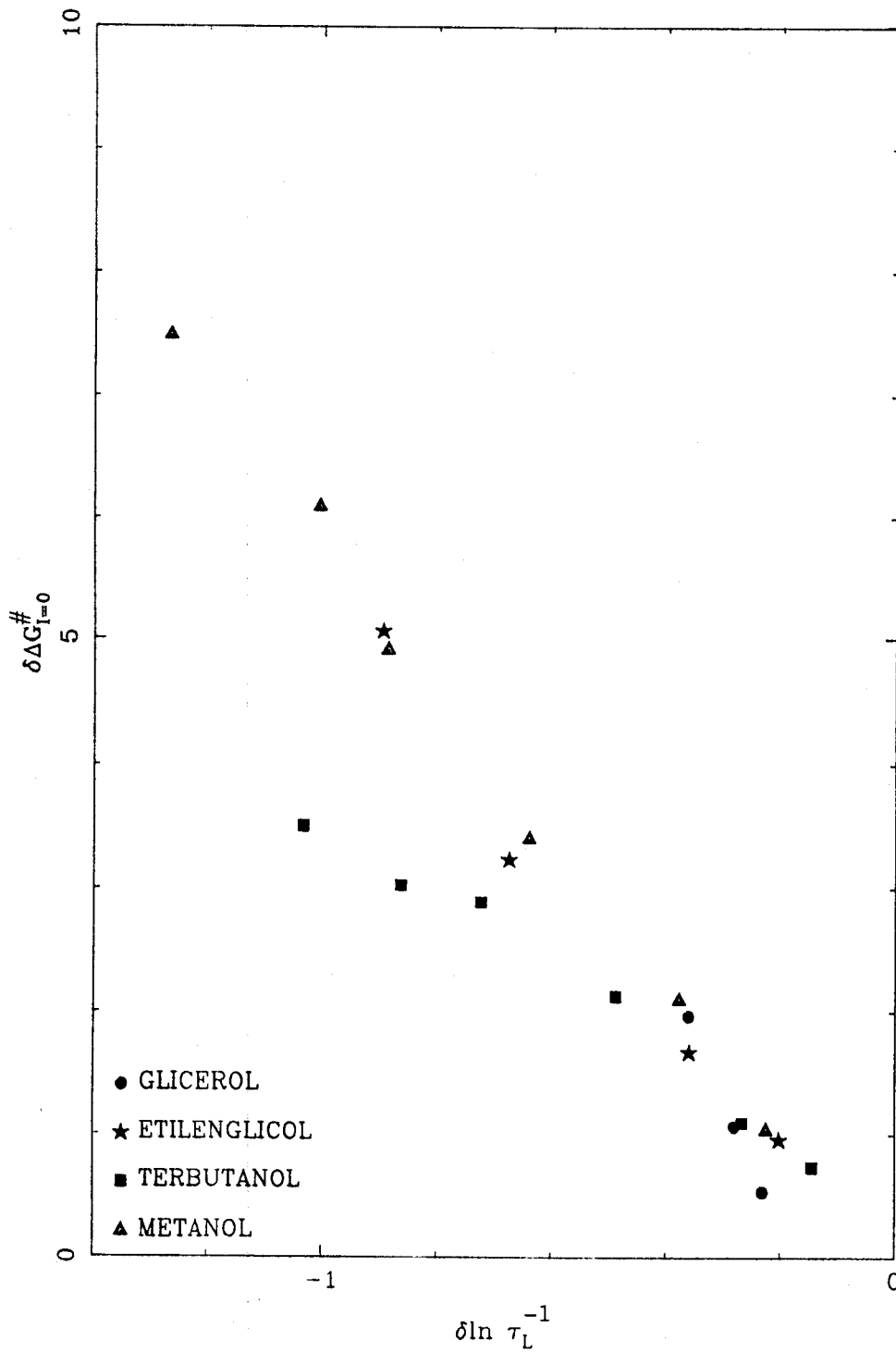


FIGURA 74.- Representación gráfica de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ frente a $\delta\ln \tau_L^{-1}$, a 298 K en las mezclas indicadas, para la reacción IODURO-FERRICIANURO.



para las cuatro reacciones en las cuatro mezclas alcohol-agua, en los únicos casos en los que se obtienen buenas correlaciones lineales son para las reacciones ioduro-peroxidisulfato ($r=0.98$) y ioduro-ferricianuro ($r=0.94$). Las pendientes tienen, además, el signo correcto según predice la ecuación [7]. Parece pues que en ambos casos, el tiempo de relajación del disolvente es el factor controlante del comportamiento cinético en las mezclas alcohol-agua. Ello está de acuerdo con lo observado en un estudio anterior, realizado en nuestro Departamento, sobre el efecto del medio en una de estas reacciones, (2). Entonces se llegó a la conclusión de la necesidad de invocar algún tipo de interacción "estructural" para poder explicar los resultados experimentales. Ahora, las correlaciones obtenidas con los tiempos de relajación, relacionados con la movilidad de las moléculas y por tanto con el grado de estructura del medio, parecen confirmar las conclusiones anteriores.

En lo que respecta a las reacciones ferricianuro-sulfito y ferrocianuro-peroxidisulfato se obtienen peores correlaciones con valores de $r=0.87$ y $r=0.64$ respectivamente. Ambas reacciones, aunque no muestran una dependencia lineal clara con el tiempo de relajación del disolvente, presentan un comportamiento que, al menos, sigue cualitativamente la ecuación [7]. De hecho, si se realizan las representaciones para cada mezcla alcohol-agua individualmente se obtienen en la práctica buenas correlaciones lineales.

La causa de que no se obtenga una línea recta para todas las mezclas ensayadas puede encontrarse, como se ha sugerido recientemente, (147), en el siguiente hecho. Como es sabido, en la primera etapa de una transferencia electrónica bimolecular, los reactivos deben acercarse para formar un complejo precursor. Si los reactivos, como en el caso que nos ocupa, tienen la misma carga, las repulsiones coulombianas se opondrán al acercamiento de los mismos y según el sistema que se estudie podrán obtenerse diferentes situaciones de compromiso. Así, para un sistema dado, la transferencia electrónica será posible en un amplio rango de distancias de separación entre los reactivos. Los modelos mas sencillos utilizados hasta ahora, por ejemplo en la obtención de la ecuación [1], llevan implícita la suposición de la existencia o bien de una única distancia, r , a la que el complejo precursor se considera formado, o bien de un pequeño rango de valores de r . Es decir K_p en la ecuación [3] es, a lo sumo, la constante de equilibrio para la formación de un complejo precursor a una distancia entre r y $r + dr$, (148). Ambas condiciones equivalen a admitir que prácticamente sólo un complejo precursor domina la velocidad.

Onuchic y Beratan, (147), han desarrollado para las reacciones de transferencia electrónica de esfera externa, un modelo mas general en el que se excluyen las restricciones mencionadas anteriormente. Los autores substituyen el concepto de complejo precursor por el de una región reactiva cuyo volumen, y por tanto su radio R_{react} , dependen, entre

otras cosas de la adiabaticidad del proceso. Así, definen un factor de adiabaticidad $g' \propto \frac{\tau_L}{E_R}$ donde E_R es la energía de reorganización. Si el proceso es no-adiabático $g' \ll 1$, $R \approx R_0$ (R_0 es la suma de los radios del donador y del aceptor) y la constante de velocidad es independiente de g' y, por tanto, del tiempo de relajación del disolvente τ_L . Por el contrario si el proceso es adiabático, $g' \gg 1$ y $R = R_0 + \sigma$; es decir, hay una capa de grosor σ dentro de lo cual las velocidades son esencialmente adiabáticas. Este parámetro se define de manera que $g' \exp(-\sigma/\beta) = 1$, donde β es la distancia máxima a la que pueden difundirse los reactivos durante el tiempo que el complejo activado necesita para decidir si el electrón residirá en el donador o en el aceptor. En este caso, la constante de velocidad depende de g' y por tanto, de τ_L . No obstante, dicha dependencia, como apuntan los autores, no es necesariamente lineal ya que al variar τ_L varía g' y como consecuencia de ello puede variar también el volumen de la zona reactiva ya que

$$R = R_0 + \beta \ln g'$$

Parece pues probable que el hecho de que no se observe un comportamiento lineal al representar $\delta \Delta G_{I=0}^\ddagger$ frente a $\delta \ln \tau_L^{-1}$ para las reacciones ferrocianuro-peroxidisulfato y sulfito-ferricianuro, sea debido a un cambio en el volumen de la región reactiva al variar la mezcla alcohol-agua. Dicho cambio de volumen puede estar originado por factores diversos

entre los que quizás cabe destacar la distinta participación de los reactivos asociados con los contraiones. Aunque no se dispone en la actualidad de datos para llevar a cabo un análisis cuantitativo, es razonable pensar que aquellos reactivos de mayor carga se verán mas afectados que los reactivos que tienen una carga menor. Es decir, la variación de volumen de la región reactiva tenderá a ser mas importante a medida que la carga de los reactivos aumente por lo que, como se observa experimentalmente, las desviaciones de las representaciones de k frente a τ_L^{-1} serán progresivamente mas pronunciadas.

Por otra parte el hecho de que existan correlaciones lineales entre las distintas reacciones (en las figuras 75 y 76 se incluyen las representaciones para dos pares de reacciones a modo de ejemplo) siempre que se considere una mezcla alcohol-agua determinada, parece indicar que esos cambios de volumen no se dan o al menos no son importantes en esos medios. Ello nos lleva a pensar que o bien la participación de los contraiones en la región reactiva sólo se modifica al pasar de un alcohol a otro o bien que en estos casos en los que el volumen de dicha región es considerable además del tiempo de relajación del disolvente debe considerarse una contribución importante de la energía de reorganización del mismo.

FIGURA 75..- Representación gráfica de la relación entre los valores de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, a 298 K, para las reacciones **SULFITO-FERRICIANURO** y **FERROCIANURO-PEROXIDISULFITO**, en la mezcla **GLICEROL-AGUA**.

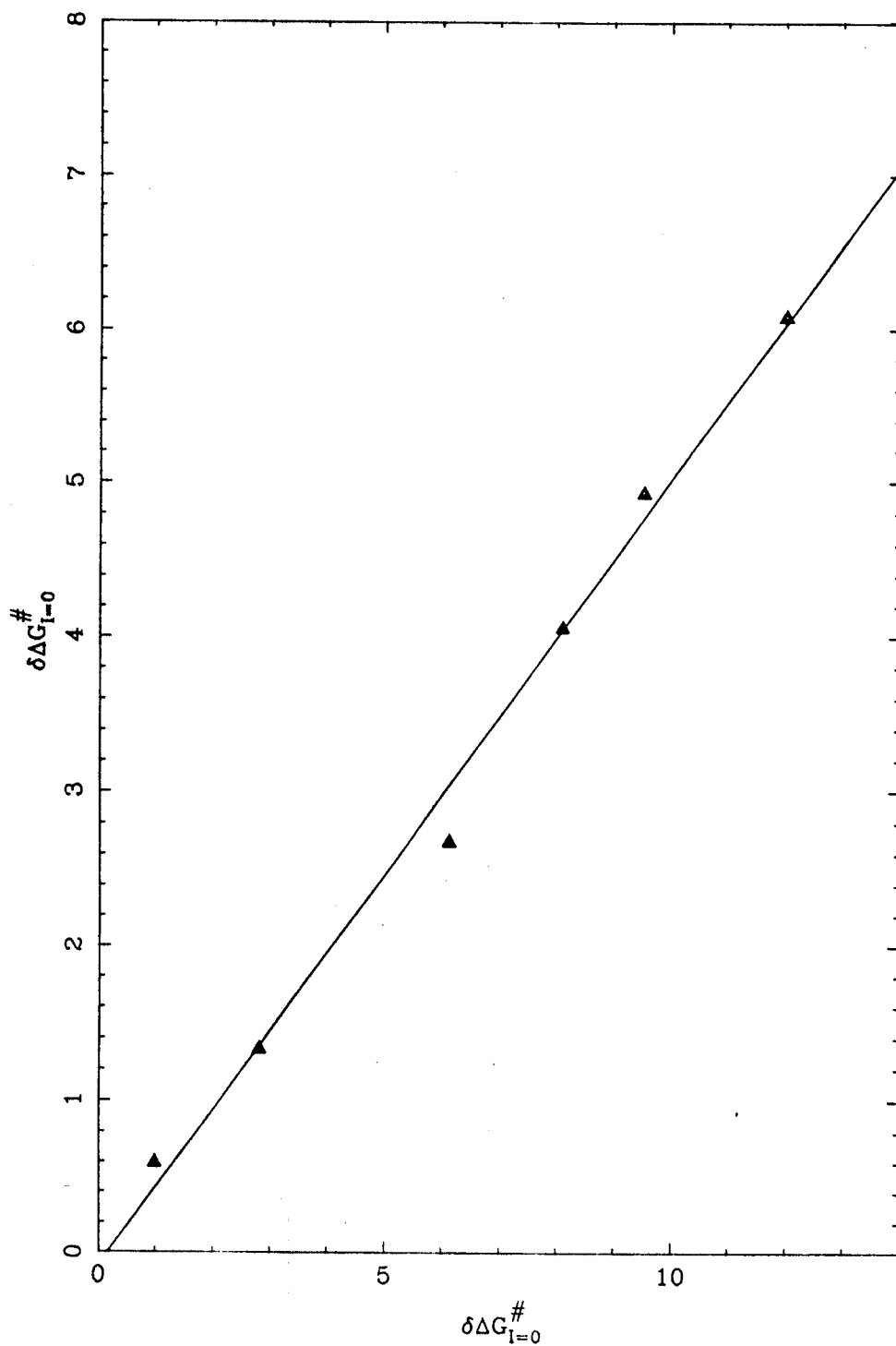
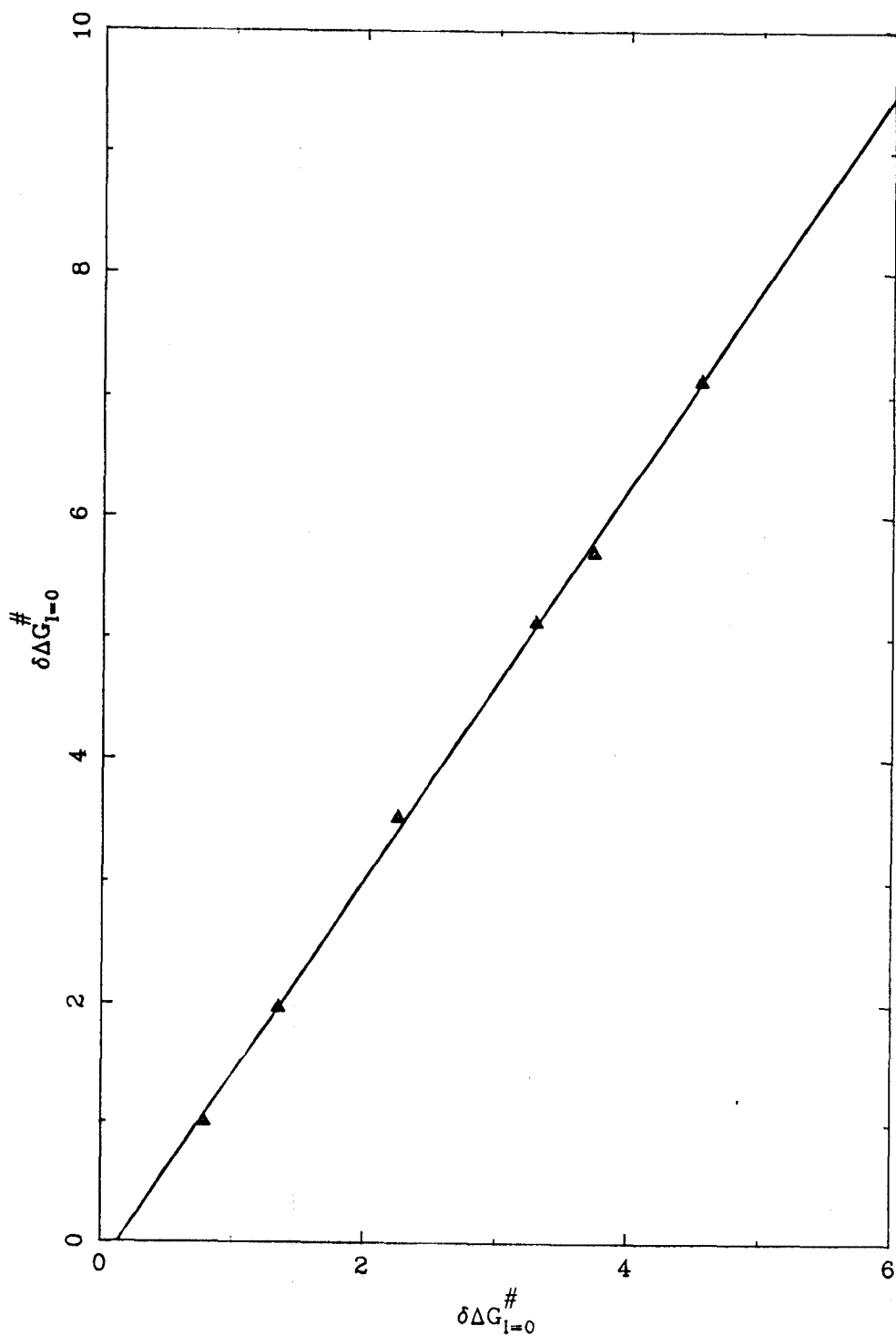


FIGURA 76.- Representación gráfica de la relación entre los valores de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$, a 298 K, para las reacciones **SULFITO-FERRICIANURO** y **IODURO-PEROXIDISULFATO**, en la mezcla **METANOL-AGUA**.



5.- CONCLUSIONES

1) Se ha llevado a cabo un estudio de las reacciones sulfito-ferricianuro, ioduro-peroxidisulfato, ferrocianuro-peroxidisulfato y ioduro-ferricianuro, en diversas mezclas agua-disolvente orgánico variando tanto la proporción de codisolvente como la temperatura. En todos los casos se ha observado un efecto específico del codisolvente añadido.

2) Analizadas las variaciones tanto de las constantes

de velocidad como de las energías de activación, en base a la teoría electrostática, se comprobó la no utilidad de la misma para explicar los resultados experimentales observados.

3) El crecimiento anómalo, según la teoría electrostática, de la constante de velocidad al aumentar la concentración de algunos codisolventes desaparece cuando se realiza la corrección a $I = 0$. No obstante, y a pesar de ello, las desviaciones respecto a dicha teoría siguen manteniéndose.

4) De los datos de energía libre de transferencia parece posible concluir que el efecto de un codisolvente en la reactividad no sólo está condicionado por su carácter, sino también por el carácter (hidrófobo o hidrófilo) de los participantes en el proceso.

5) En general, los cambios que se observan en las energías libres de transferencia de los estados iniciales y de transición se compensan para dar lugar a una variación monótona de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$. De igual forma, las entalpías y entropías de activación muestran comportamientos complejos que se compensan entre sí.

6) En todos los casos analizados se observa una correlación lineal entre los valores de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ y el parámetro Y de Grunwald-Winstein. No obstante, dicha correlación es

diferente para cada una de las mezclas, por lo que es necesario conocer, otro factor, no reflejado en este parámetro, a la hora de explicar los resultados experimentales.

7) Los cambios observados en las constantes de velocidad al variar el medio de reacción, se han analizado en base al tratamiento de Marcus, encontrándose solamente en el caso de la reacción ferrocianuro-peroxidisulfato una correlación lineal aceptable. Las desviaciones de la predicción teórica en cuanto a la tendencia que deberían seguir los valores de $\delta\Delta G_{I=0}^\ddagger$, podrían ser debidas a la no consideración de la contribución termodinámica, o bien a interacciones que no aparecen reflejadas en el modelo dieléctrico continuo.

8) Para las cuatro reacciones estudiadas, el tiempo de relajación del disolvente parece ser un factor determinante del comportamiento cinético. No obstante, mientras que los resultados para las reacciones yoduro-ferricianuro y yoduro-peroxidisulfato pueden interpretarse únicamente sobre la base de este fenómeno, para las otras dos cinéticas estudiadas, en las que los reactivos aportan una mayor carga, es necesaria la consideración de otros factores. Dichos factores pueden estar relacionados con la variación de la energía de reorganización o el volumen de la zona reactiva al pasar de un alcohol a otro.

9) El hecho de que se observen buenas correlaciones lineales entre los valores de $\delta\Delta G_{I=0}^{\#}$ para las distintas reacciones en una mezcla agua-disolvente orgánico dada, excepto en el caso de la reacción ioduro-peroxidisulfato en las mezclas azúcar-agua, parece indicar, que, al menos cuando no se varía el tipo de codisolvente, los factores que afectan la reactividad actúan en el mismo sentido en todos los casos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Menschutkin, N.A.; Z. Phys. Chem., 6, 41 (1890).
- (2) Carmona Guzmán, M.C.; Tesis, Sevilla (1983).
- (3) Pérez Tejeda, P., Tesis, Sevilla (1982).
- (4) Baños, J., Sánchez Burgos, F., Carmona, M.C.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1985).
- (5) Rodríguez, A., López, S., Carmona, M.C., Piazza, C. y Sánchez Burgos, F.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1986).
- (6) Laidler, K.J. y Eyring, H.; "The theory of rate processes". Mc Graw Hill (1941).

- (7) Pearson, R.G., J. Phys. Chem., 81, 2323 (1977).
- (8) Westaway, K.C., Can. J. Chem., 56, 2691 (1978).
- (9) Alexander, R., Ko. E.C.F. y Parker, A.J.; J. Am. Chem. Soc., 90, 5049 (1968).
- (10) Parker, A.J.; Chem. Rev., 69, 1 (1969).
- (11) Hildebrand, J.H. y Scott, R.L.; "The solubility of nonelectrolytes". Dover (1964).
- (12) Hildebrand, J.H., Prausnitz, J.M. y Scott, R.L.; "Regular and related solutions". Van Nostrand Reinhold (1970).
- (13) Kirkwood, J.G.; J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
- (14) Amis, E.S.; J. Chem. Ed., 30, 351 (1953).
- (15) Marcus, R.A.; J. Chem. Phys., 24, 966 (1956).
- (16) Mayer, U.; Pure and Appl. Chem., 51, 1967 (1979).
- (17) Pearson, R.G.; J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)
- (18) Pearson, R.G.; Chem. Eng. News. 43, 90 (1965).
- (19) Pearson, R.G.; Chem. Brit., 103, 3 (1967).
- (20) Klopman, G.; J. Am. Chem. Soc., 90, 223 (1968).
- (21) Kosower, E.M.; J. Am. Chem. Soc. 80, 3253 (1958).
- (22) Reichardt, C.; Angew. Chem. 77, 30 (1965).
- (23) Reichardt, C. y Dimroth, K.; Chem. Forsch. 11, 1 (1968).
- (24) Mohammad, M. y Kosower, E.M.; J. Am. Chem. Soc. 93, 2713 (1971).
- (25) Grunwald, E. y Winstein, S.; J. Am. Soc. 70, 846 (1948).
- (26) Fainberg, A.H. y Winstein, S.; J. Am. Soc. 79, 1597 (1957).

- (27) Burgess, J.; "Metal ions in solution". Ellis Horwood Ltd. (1978).
- (28) Enderby, J.E.; Ann. Rev. Phys. Chem., 34, 155 (1983).
- (29) Enderby, J.E. y Neilson, G.W.; Water, 6, 1 (1979).
- (30) Caldin, E.F.; Pure and Appl. Chem., 51, 2067 (1979).
- (31) Buncel, E. y Wilson, H.; Acc. Chem. Rev., 12, 42 (1979).
- (32) Parker, A.J., Mayer, U., Schmid, R. y Gutman, V.; J. Org. Chem., 43, 1843 (1978).
- (33) Blandamer, M.J. y Burgess, J.; Coord. Chem. Rev., 31, 93 (1980).
- (34) Magat, M. y Reinisch, L.; Phys. Chem. Liq., 7, 5 (1977).
- (35) Pérez Tejeda, P., Rodríguez Velasco, J. y Sánchez Burgos, F.; J. Chem. Soc. Dalton, 2679 (1983).
- (36) Blandamer, M.J. y Burgess, J.; Chem. Soc. Rev., 4, 55 (1975).
- (37) Blandamer, M.J., Burgess, J. y Hames, R.I.; J. Chem. Soc. Dalton, 385 (1976).
- (38) Engberts, J.B.; Water, 6, Franks, F., Plenum Press. 145 (1979).
- (39) Pelmutter-Hayman, B. y Weisman, Y.; J. Phys. Chem. 71, 1409 (1967).
- (40) Elgy, C.N. y Wells, C.F.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77, 2529 (1981).
- (41) Singh, B. y Malik, I.I.; J. Indian Chem. Soc., 14, 435 (1937).
- (42) Higginson, W.C.E. y Marshall, J.W.; J. Chem. Soc., 447

- (1957).
- (43) Veprek-Šiška, J. y Wagnerova, D.M.; Colln. Czech. Chem. Commun, 30, 1390 (1965).
- (44) Swinehart, J.H.; J. Inorg. Nuc. Chem., 27, 2313 (1967).
- (45) Wiberg, K.B., Maltz, H. y Fosh, A.G.; Inorg. Chem., 7, 830 (1968).
- (46) Indelli, A.; An. Univ. Ferrara, Nuova Serie, 1, 129 (1960).
- (47) Indelli, A. y Guaraldi, G.C.; J. Chem. Soc., 36 (1964).
- (48) Brown, A. y Higginson, W.C.E.; Chem. Commun., 725 (1967).
- (49) Murray, R.S.; Chem. Commun., 824 (1968).
- (50) Lancaster, J.M. y Murray, R.S.; J. Chem. Soc. A, 2755 (1971).
- (51) Murray, R.S.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2381 (1974).
- (52) Jain, D.V.S. y Nandel, F.S.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 949 (1977).
- (53) Veprek-Šiška, J. y Hansedl, A.; Chem. Commun, 1167 (1968).
- (54) Frank, F. e Ives, D.J.G.; Quart. Rev., 20, 1 (1966).
- (55) Price, T.S.; Z. Phys. Chem., 27, 474 (1898).
- (56) King, C.V. y Jette, E.; J. Am. Chem. Soc. 51, 1034 (1929).
- (57) King, C.V. y Jette, E.; J. Am. Chem. Soc. 51, 1048 (1929).
- (58) Meretoja, A.; A. Ann. Acad. Sci. Fennic. Chem. 24, 59 (1947).
- (59) Brönsted, J.N.; Z. Phys. Chem. 102, 169 (1922).

- (60) Von Kiss, A. y Zombory, L.; Rec. Trav. Chim. 46, 225 (1927).
- (61) Shih, Y.S. y Cheng, C.S.; J. Chinese Chem. Soc. 28, 229 (1981).
- (62) King, C.V. y Jacobs, M.B.; J. Am. Chem. Soc. 53, 1704 (1931).
- (63) Soper, F.G. y Williams, E.; Proc. Roy. Soc. London Ser. A 140, 59 (1933).
- (64) Knudsen, O.M. y King, C.V.; J. Am. Chem. Soc. 60, 687 (1938).
- (65) Afanasiev, P.V.; Acta Physicochim. URSS 6, 893 (1937).
- (66) Afanasiev, P.V.; Chem. Z. I, 883 (1939).
- (67) Telang, M.S. y Nadkarny, V.V.; J. Ind. Chem. Soc. 17, 381 (1940).
- (68) Howells, W.J.; J. Chem. Soc. London 463 (1939).
- (69) Howells, W.J.; J. Chem. Soc. London 641 (1941).
- (70) Howells, W.J.; J. Chem. Soc. London 203 (1946).
- (71) Indelli, A. y Prue, J.E.; J. Chem. Soc. 107 (1959).
- (72) Indelli, A. y Amis, E.S.; J. Am. Chem. Soc. 82, 332 (1960).
- (73) Ahmed, M.G., Uddin, F. y Jafri, J.A.; Pakistan J. Ind. Res. 22 No 3 (1979).
- (74) Graciani, M.M. y Ferranti, F.; Gazzeta Chim. Ital. 112 (1982).
- (75) Krishnam Raju, U.G., Ananthaswamy, J., Sethuram, B. y Navaneeth Rao, T.; Indian J. of Chem. 16 A, 221 (1978).
- (76) Pelmutter-Hayman, B. y Stein, Y.; J. Chem. Phys. 40, 841 (1964).

- (77) Graciani, M.M.; Tesis, Sevilla (1974).
- (78) Howells, W.J.; J. Chem. Soc. 5844 (1964).
- (79) Fairclough, R.A. y Hinshelwood, C.N.; J. Chem. Soc. 593 (1939).
- (80) Amis, E.S. y Potts Jr., J.E.; J. Am. Chem. Soc. 63, 2883 (1941).
- (81) Burgess, J.; J. Chem. Soc. A 2571 (1968).
- (82) Burgess, J.; J. Chem. Soc. A 2351 (1970).
- (83) Holluta, J. y Hermann, W.; Z. Phys. Chem. 166, 453 (1933).
- (84) Chlebeck, R.W. y Lister, M.W.; Can J. Chem. 44, 437 (1966).
- (85) Kershaw, M.R. y Prue, J.E.; Trans. Faraday Soc. 63, 1198 (1967).
- (86) Basu, M.K. y Das, M.N.; J. Chem. Soc. A 2182 (1968).
- (87) Olson, A.R. y Simonson, T.R.; J. Chem. Phys. 17, 1167 (1949).
- (88) Chlebeck, R.W. y Lister, M.W.; Can J. Chem. 45, 2411 (1967).
- (89) Chlebeck, R.W. y Lister, M.W.; Can J. Chem. 49, 2943 (1971).
- (90) Jackman, F.A. y Lister, M.W.; J. Solution Chem. 5, 417 (1976).
- (91) Jackman, F.A. y Lister, M.W.; J. Solution Chem. 4, 1023 (1975).
- (92) Holba, V y Benko, J.; Chem. Zvesti. 28, 24 (1974).
- (93) Pitzer, W.S. Efectos estructurales.
- (94) Carmona, M.C.; Tesis de Licenciatura, Sevilla (1979).

- (111) Moreau, C. y Douh ret, G.; J. Chem. Thermodynamics 8, 403 (1976).
- (112) Guggenheim, E.A.; Phil. Mag. 2, 538 (1926).
- (113) Grunwald, E., Baughman, G. y Kohnstam, G.; J. Am. Chem. Soc. 82, 5801 (1960).
- (114) Alexander, R. y Parker, A.; J. Am. Chem. Soc. 89, 5549 (1967).
- (115) Popovych, O.; Anal. Chem. 46, 2009 (1974).
- (116) Popovych, O. y Friedman, R.M.; J. Phys. Chem. 70, 1673 (1966).
- (117) Salomaa, P. y Mattson, M.; Acta Chem. Scand. 25, 361 (1971).
- (118) Kundu, K.K. y Das, A.K.; J. Solut. Chem. 8 (4), 295 (1979).
- (119) Bjerrum, J. y Mc.Reynolds, J.P.; Inorg. Sym. 2, 217 (1963).
- (120) Basu, M.K. y Das, M.N.; Inorg. Chem.; 9, 2781 (1970).
- (121) Marczenko, Z. "Spectrophotometric determination of elements"; pag. 505 (1976).
- (122) Burges, J. y Blandamer, M.J.; Chem. Soc. Rev. (1985).
- (123) Voll rov , O. y Benko, J.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2359 (1983).
- (124) Laidler, K.J. y Landskroener, P.A.; J. Chem. Phys. 200 (1955).
- (125) Amis, E.S. y La Mer, V.K.; J. Am. Chem. Soc. 61, 905 (1939).
- (126) Moelwyn-Hughes, E.A., en "Physical Chemistry", Editado por Pergamon, segunda edici n, pag. 1268 (1964).

- (127) Reichardt, C. "Solvent Effects in Organic Chemistry"
Verlag Chemie, Weinheim, New York (1979).
- (128) Blandamer, M.J., Burgess, J. y Haines, R.I.; J. Chem.
Soc. Dalton Trans., 1293, (1963).
- (129) Van der Zwan, G. y Hynes, J.T.; J. Chem. Phys. 76, 2993
(1982).
- (130) Miller, J.R., Beitz, J.V. y Huddleston, R.K.; J. Am.
Chem. Soc. 106, 5057 (1984).
- (131) Kosower, E.M.; Acc. Chem. Res. 15, 259 (1982).
- (132) Weaver, M.J. y Gennett, T.; Chem. Phys. Lett 113, 213
(1985).
- (133) Kosower, E.M.; J. Am. Soc. 107; 1114 (1985).
- (134) Marcus, R.A.; J. Chem. 67, 853 (1963).
- (135) Calef, D.F. y Wolynes, P.G.; J. Chem. Phys. 78, 470
(1983).
- (136) Mc Guire, M. y Mc Lendon, G. ; J. Phys. Chem. 90,
2594 (1986).
- (137) Faber, H. y Petrucci, S. en "The Chemical Physics of
Solvation. Part B. Spectroscopy of Solvation", ed.
R.R. Dogonadze, Kálmán, E., Korngshev, A.A. y
Ulstrup, J.; Elsevier (1986).
- (138) Sparpaglione, M. y Mukamel, S.; J. Chem. Phys. 88(2),
1465 (1988).
- (139) Gestblom, B. y Sjöblom, J.; Acta Chem. Scandinavica A
38, 575 (1984).
- (140) Yas Tremskii, P.S., Khar'kin, V.S., Gonsharov, V.S. y
Lyashchenko, A.K.; Russ. J. of Phys. Chem. 57 (1), 49
(1983).

- (141) Khar'kin, V.S.; Yastremskii, P.S. y Lyashchenko, A.K.;
Russ. J. of Phys. Chem. 56 (8), 1240 (1982).
- (142) Opallo, M.; J. Chem. Soc. Faraday Trans 1 82, 339
(1986).
- (143) Grampp, G., Harrer, W y Jaenicke, W.; J. Chem. Soc.
Faraday Trans.1 83, 161 (1987).
- (144) "Handbook of Chemistry and Physics", Edición 58
(1977-1988).
- (145) Comunicación personal de Pilar Pérez Tejada.
- (146) Nielson, R.M. y Wherland, S.; Inorg. Chem. 23, 1338
(1984).
- (147) Onuchic, J.N. y Beratan, D.N.; J. Phys. Chem. 92 (17),
4817 (1988).
- (148) Sutin, N.; Prog. in Inorg. Chem. 30, 441 (1983).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D.^a M.^a Amalia Rodríguez Rodríguez
titulada "Estudio comparativo de los efectos del me-
dio en reacciones entre aminoácidos".

acordó otorgarle la calificación de Cum laude

Sevilla, 8 de Febrero 1989

El Vocál,

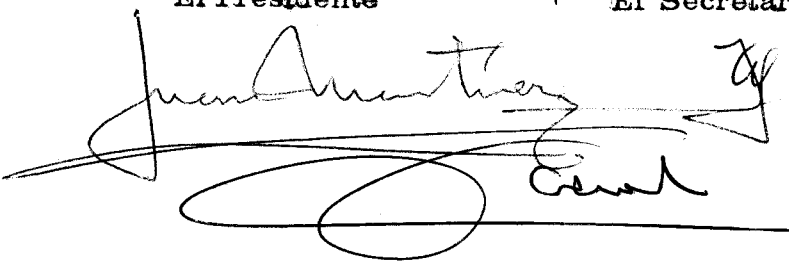
El Vocal,

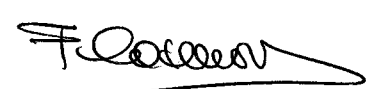
El Vocal,

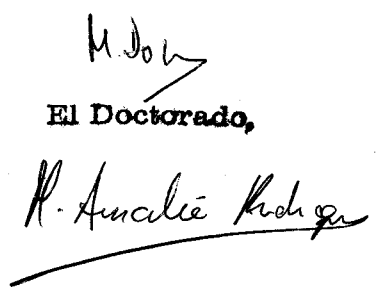
El Presidente

El Secretario,

El Doctorado,


A large, stylized handwritten signature, likely of the President, written over a horizontal line.


A handwritten signature, likely of the Secretary, written above a horizontal line.


A handwritten signature, likely of the Doctorate, written above a horizontal line.