

18248902

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

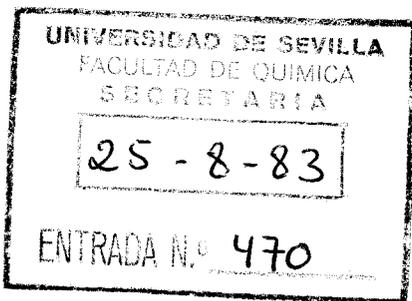
FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

+ / 1196

INFLUENCIA DEL MEDIO EN LA
REACCION DE OXIDACION DEL
IODURO CON PEROXIDISULFATO.

Por M. del Carmen Carmona Guzmán.



Sevilla, Agosto, 1983.

FRANCISCO SANCHEZ BURGOS, Profesor Agregado
Numerario del Departamento de Química Física
de la Facultad de Química de la Universidad
de Sevilla.

CERTIFICO: que el presente trabajo ha sido
realizado en los laboratorios de este Departamento
bajo la dirección del Catedrático
D. Julián Rodríguez Velasco y la co-dirección
de D. Francisco Sanchez Burgos y cumple los
requisitos exigidos por la legislación vigente
te.

Y para que conste, expido y firmo el
presente certificado en

Sevilla, a 10 de Agosto de 1983.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Sanchez', with a large, sweeping flourish underneath.

Fdo. Francisco Sanchez Burgos.

Como padrino y co-director de esta Tesis, declaro que ha sido revisada por mí en Agosto de 1983.



Fdo. Francisco Sanchez Burgos
Agregado Numerario del Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

Director de la Tesis.



Fdo. Julián Rodríguez Velasco
Catedrático de Química Física.

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



Fdo. M. del Carmen Carmona Guzmán.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Dr. D. Julián Rodríguez Velasco, por su dirección y constante estímulo.

Al Profesor Dr. D. Francisco Sánchez Burgos por su co-dirección y gentileza al apadrinar esta Tesis, así como por su colaboración y continua ayuda.

Al profesor Dr. D. Miguel Sánchez González, Catedrático de Fisico-Química Aplicada de la Facultad de Farmacia por su desinteresada colaboración.

Al Profesor Dr. D. Juan Bertrán Rusca por las interesantes discusiones y sugerencias en relación con este trabajo.

A todos mis compañeros del Departamento y muy especialmente a Domingo González Arjona, Joaquín Maraver Puig y Enrique Sánchez Marcos por su ayuda en la elaboración de los programas de cálculo utilizados en la presente Tesis.

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	1
2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	5
3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1.- MEDIDAS CINETICAS.....	21
3.1.1.- TECNICA.....	22
3.1.2.- REACTIVOS Y CONCENTRACIONES.....	24
3.1.3.- DETERMINACION DE CONSTANTES DE VELOCIDAD.....	26
3.1.4.- CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION Y OTROS PARAMETROS CINETICOS.....	27
3.2- MEDIDAS DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD.....	77
3.3- MEDIDAS DE CONDUCTANCIA.....	81
3.3.1.- TECNICA.....	82
3.3.2.- DETERMINACION DE CONSTANTES DE DISOCIACION.....	96
4.- DISCUSION DE RESULTADOS.....	103
5.- CONCLUSIONES.....	186
6.- BIBLIOGRAFIA.....	190

1.- INTRODUCCION

Aunque los efectos del disolvente sobre la reactividad química son conocidos desde el siglo pasado, no existen métodos exactos que den una descripción cuantitativa de tales efectos. Son numerosos los trabajos, entre los que citaremos el de Abraham, (1), realizados en disolventes puros, distintos del agua, así como en mezclas de ésta con disolventes orgánicos, con el fin de elucidar alguna relación reactividad-medio.

Intentando aportar luz al problema, hemos estudiado la oxidación del ión ioduro con peroxidisulfato en distintas mezclas agua-disolvente orgánico. Se ha elegido esta reacción porque en ella se produce una variación de la distribución

de carga de los participantes siendo esperable, por tanto, que muestre gran sensibilidad a la cantidad y tipo de codisolvente añadido.

Como hemos comentado en el párrafo anterior pese al interés del tema, no hay en la actualidad un modelo adecuado de los efectos del medio en la reactividad química. Sin embargo, hay modelos parciales que suelen centrar su atención en alguna faceta de la interacción medio-participantes en la reacción. En consecuencia, sólo cabe esperar que dichos modelos resulten aplicables en aquellos casos en que la faceta principalmente considerada, sea la controlante del proceso en estudio.

Los modelos a que acabamos de referirnos, pueden clasificarse fundamentalmente en dos grupos: Modelos Físicos y Modelos Químicos. Ambos tienen como característica común partir de la aplicabilidad de la Teoría del Complejo Activado en disolución, pese a que esta cuestión empieza a suscitar dudas en la actualidad, (2). En todo caso, y partiendo de la base de que esta teoría es aplicable a los procesos en disolución, el efecto del medio en la reactividad química puede estudiarse en base a la expresión:

$$k = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{CA}}$$

en la que k es la constante de velocidad actual, k_0 la que presenta el proceso en un medio de referencia, f_A y f_B los coeficientes de actividad de los reactivos; y f_{CA} el del complejo activado.

Los modelos físicos tratan de obtener la influencia del medio en la reactividad calculando los coeficientes de actividad, tanto de los reactivos como del complejo activado en el medio de reacción. Dicho cálculo se basa en la consideración de las interacciones físicas (generalmente electrostáticas) de los participantes en la reacción con el medio. Probablemente, la dificultad principal de los modelos físicos es que no consideran la estructura molecular del disolvente. Por ello, cuando se dan interacciones específicas, derivadas de esa estructura, entre los participantes y el medio de reacción, no es de esperar que se cumplan las predicciones de tales modelos. En la actualidad se considera que existen pocas posibilidades de que los modelos físicos puedan dar cuenta, de una manera completa, de las variaciones de reactividad en diferentes medios.

Esta situación ha sido la base del desarrollo de los modelos químicos, que han surgido fundamentalmente, a partir de la acumulación de datos experimentales sobre procesos cinéticos en disolución. Esta acumulación ha llevado a diversos autores a proponer modelos semiempíricos que permiten el estudio de las interacciones específicas de las distintas especies con el medio, y actualmente muestran un desarrollo creciente, (3).

2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

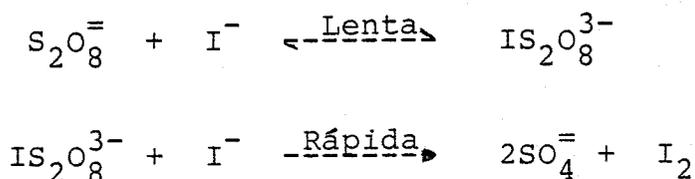
La oxidación de ioduro con peroxidisulfato fue observada por Marshall, (4), y estudiada por primera vez desde el punto de vista cinético por Price, (5), quien detectó un efecto salino positivo y las perturbaciones que se producían debido a la acumulación de iodo, uno de los productos, en el medio de reacción.

El efecto perturbador del iodo al que hemos aludido, es debido a la formación del ión triioduro, por reacción del iodo producido con el ioduro residual, por lo que disminuye la concentración efectiva de éste en el medio. La asociación no sería importante si la velocidad de oxidación del -

ión triioduro fuese la misma que la del ión ioduro, pero no es ese el caso. En efecto, unos años mas tarde de la publicación del trabajo de Price, King y Jette, (6), (7), estudiaron el efecto de la formación del triioduro, concluyendo que éste y el ioduro sufren oxidación independiente, siendo la velocidad de oxidación del último doble de la del primero.

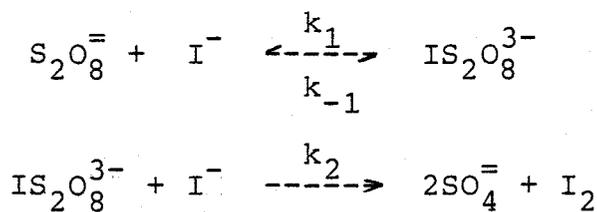
El orden de reacción fue determinado por Price, (5), a partir de los tiempos de vida media, obteniendo un valor de 2,4. Posteriormente, Meretoja, (8), usando el mismo procedimiento concluye que el orden es intermedio entre dos y tres. Sin embargo, el mismo autor admite dicho resultado como anómalo, ya que el método utilizado sólo puede ser aplicado -- cuando la constante de velocidad k es independiente de la concentración de los reactantes. En reacciones donde al menos uno de los reactivos es un ión, k es siempre, más o menos, función de la fuerza iónica, y ésto debe ser considerado cuando se aplica el procedimiento de vida media.

El mecanismo del proceso fue establecido de acuerdo con su cinética bimolecular en la forma siguiente, (9), (10):



Recientemente, Shih y Cheng, (11), han propuesto un mecanismo bimolecular modificado, considerando la

formación reversible del ión $\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}$:



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

En los trabajos ya mencionados de King y Jette, se estudió la influencia de diversas sales inertes a concentraciones no superiores a 0,1M. De acuerdo con sus resultados los iones OH^- y NO_3^- ejercen una influencia distinta cuando se introducen como sales sódicas. Asimismo, pusieron de manifiesto un efecto específico de cationes cuando se introducen como nitratos. Respecto de esto último, observaron que el catión Ba^{2+} produce un aumento de velocidad demasiado grande para ser debido exclusivamente a influencias de tipo electrostático.

Posteriormente, King y Jacobs, (12), analizando los efectos salinos sobre la reacción que nos ocupa, concluyen que dichos efectos se adaptan bien a las predicciones de Brönsted-Debye, (13), (9), hasta valores de la raíz cuadrada de la fuerza iónica del orden de 0,08. Sin embargo, se producían grandes desviaciones cuando se hallaban en el medio sales de iones de valencia superior a la unidad. Así, en el caso del KCl, las previsiones de la ecuación Brönsted-Debye se mantenían hasta concentraciones del orden de 0,4M.

Estos resultados parecen estar en desacuerdo con los obtenidos por Soper y Williams, (14), ya que según estos autores, las desviaciones del comportamiento Brönsted Debye aparecen en disoluciones muy diluidas, por debajo del límite de concentraciones indicado por King y Jacobs.

Las experiencias de Soper y Williams fueron revisadas años más tarde por Knudsen y King, (15), concluyendo que las desviaciones observadas eran debidas a los errores experimentales cometidos en la valoración de disoluciones muy diluidas de iodo. Knudsen y King obtienen curvas de calibración para la valoración, con tiosulfato y almidón, de disoluciones de baja concentración de iodo, en diferentes concentraciones de IK y KNO_3 sin peroxidisulfato. Las correcciones en disoluciones muy diluidas son de hasta un 100%. Sus resultados a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ para $I=0,0006-0,025$ coinciden con los de King y Jacobs.

Como resultado de sus medidas de conductividad, Afanasiev, (16), afirma que la reacción ioduro-peroxidisulfato es más lenta en medio ácido que en medio neutro. Telang y Nadkarny, (17), estudiando la reacción ioduro de alquilo-peroxidisulfato, establecen que el ácido acético reduce la velocidad de reacción, conclusión a la que también llega Mere-toja, (8). Sin embargo, Howells, (18), (19), obtiene valores de la constante de velocidad ligeramente más altos en sulfúrico $0,005\text{N}$ que en disoluciones neutras.

En los trabajos anteriormente mencionados,

Howells estudia el efecto específico de cationes y aniones. En el caso de los cationes, explica los resultados obtenidos en base a la influencia que el ión ejerce sobre la viscosidad del medio. No obstante, parece poco probable que los efectos de los cationes presentes, en el rango de concentraciones manejados por Howells, sobre la viscosidad, sean tan acusados como para dar cuenta de las diferencias observadas. Según el autor, los aniones también ejercen un efecto específico sobre la velocidad de reacción, aunque menos acusado que el de los cationes.

En 1946 Howells, (20), hace extensivos sus estudios a la influencia salina de cationes de valencia superior a uno. Sus resultados ponen de manifiesto que existe una relación entre el radio del catión y el efecto que ejerce. En este sentido los resultados correspondientes al Cd^{2+} son anormalmente bajos, pero ello puede interpretarse en base a que dicho ión forma complejo con el ión ioduro, disminuyendo la concentración efectiva de éste, y, por tanto, la velocidad de reacción.

Además, el mismo autor, ratifica el efecto específico de los aniones cuando varía la valencia de éstos, circunstancia puesta de manifiesto por el hecho de que la pendiente de $\log k$ frente a $I^{1/2}$, crece al pasar de los sulfatos a los cloruros de un mismo catión.

En el mismo trabajo, Howells observa que la energía de activación crece con la fuerza iónica, pero para

una misma concentración salina es función del catión presente, siendo tanto menor cuanto mayor es el efecto acelerador del catión, o dicho de otra manera, la energía de activación crece al disminuir el radio del catión. Este resultado no es explicable a la luz de una teoría meramente electrostática, por tanto, debe haber influencia de otros factores de naturaleza no electrostática.

Indelli y Prue, (21), han llevado a cabo un estudio de esta reacción en presencia de distintas sales. De acuerdo con sus resultados aparece, para todas las sales ensayadas, un efecto salino positivo, que resulta ser de naturaleza muy específica y rara vez se adapta a lo previsto por la ecuación de Brönsted-Debye. Tampoco es posible explicar los efectos observados en base a asociaciones iónicas.

Indelli y Amis, (22), analizando la influencia de una serie de sales sobre los valores de la energía de activación para esta reacción, encuentran que, de acuerdo con los resultados de Howells ya mencionados, la energía de activación es mayor en presencia de sales que en ausencia de éstas. Sin embargo, el crecimiento no es monótono, sino que pasa por un valor máximo para luego decrecer. El hecho de que aparezca este máximo se opone a los resultados de la teoría electrostática clásica, no sólo en el aspecto cuantitativo, sino también en el cualitativo. La explicación, según los autores, se encuentra en la polarización que ejerce el catión sobre los electrones del anión peroxidisulfato, refiriéndose el efecto -

polarizante al catión hidratado. En este sentido, se toma como una medida del radio del catión su conductividad (a menor radio del catión hidratado mayor conductividad), llegando a la conclusión de que el efecto acelerador de un catión es superior dentro de un mismo tipo de valencia, cuanto mayor es su conductividad. Esta regla, sin embargo, no está exenta de excepciones. Los valores de la entropía de activación calculados son mayores en presencia de sales que en ausencia de éstas, no obstante, no crecen al aumentar la concentración salina en el medio permaneciendo constante en contra de lo previsto por la teoría electrostática.

Los resultados de Indelli y Amis son contrarios a los obtenidos por Ahmed y colaboradores, (23), cuyas representaciones gráficas de la energía de activación frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica, tienen siempre pendiente negativa. Una posible explicación para esta discrepancia podría buscarse en el rango de fuerza iónica empleado por estos autores. Mientras que Indelli y Amis trabajan a valores de fuerza iónica comprendidos entre 0,0067 y 0,107, Ahmed y colaboradores trabajan a $I > 2$, por lo que podrían encontrarse en la zona en que los anteriores autores observaban un decrecimiento de la energía de activación. No obstante, es de hacer notar, que las ecuaciones teóricas obtenidas por Ahmed y colaboradores predicen una disminución de la energía de activación con la fuerza iónica, a cualquier valor de I , lo cual se opone a lo deducido por otros autores, (31), y parece ser debido a un procedimiento erróneo -

de derivación.

Por otra parte, tampoco es explicable en base a una teoría electrostática únicamente, el efecto que ejercen complejos de Co(III), Ni(II) y Cr(III) sobre la velocidad de esta reacción. Dichos complejos han sido estudiados por Fernandez Castañón, (13), admitiendo un efecto de polarización del tipo usado por Indelli y Amis para explicar sus resultados.

Graciani y Ferranti, (24), por el contrario, atribuyen el efecto catalítico de los complejos de Co(III) a la formación de pares iónicos, y el de los complejos de Fe(II) y Ni(II) a la formación intermedia de complejos de Fe(III) y Ni(III) respectivamente.

La hipótesis de formación de pares iónicos ha sido invocada de forma casi general, para explicar los efectos cinéticos salinos específicos en reacciones entre aniones. En el caso que nos ocupa se ha intentado explicar la influencia de ciertos cationes de fondo, en base a la formación de pares iónicos entre éstos y el ión peroxidisulfato. Sin embargo, la formación de pares iónicos, que facilitaría el encuentro entre los reactivos, no explica, por sí sola, los resultados experimentales, (21). No obstante, según Krishnan y colaboradores, (25), no sólo existe KS_2O_8^- , sino que el ión ioduro es oxidado simultáneamente por éste y por el ión $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$. Los mismos autores observan que la participación del par iónico en la oxidación, aumenta con el incremento en la fuerza iónica, siendo dicha participa--

ción de un 19% en el rango de fuerza iónica estudiado por ellos, (0,025-0,10).

Pelmutter-Hayman y Stein, (26), han extendido el estudio de las influencias salinas hasta concentraciones del orden de 2M. Siguen la cinética espectrofotométricamente, midiendo la absorbancia debida al triioduro. Una vez más, se pone de manifiesto que la influencia del electrolito soporte en una reacción en cuyo paso determinante intervienen dos aniones, depende más de la concentración de cationes en el medio y de la naturaleza de éstos que de la fuerza iónica. Respecto de la influencia de los aniones, indican la no existencia de ésta en el caso del NO_3^- y $\text{SO}_4^{=}$. Esta conclusión se opone a la obtenida por Howells, mencionada anteriormente, en la que se acusaba la influencia de aniones a concentraciones incluso inferiores a las empleadas por Hayman y Stein.

Análogamente, Graciani, (27), ha estudiado esta cinética en presencia de altas concentraciones de sales de fondo, determinando la energía de activación para cada sal ensayada. Como consecuencia de este estudio se puso de relieve que el comportamiento específico se daba tanto para cationes como para aniones, siendo este último anormalmente alto.

De todo lo que hemos comentado se puede concluir, que ni los factores puramente coulombianos ni los de asociación iónica, pueden explicar los resultados experimentales observados. Otro tipo de factores han sido invocados. Así, Pel-

mutter-Hayman, (26), 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. Debe tenerse en cuenta, que la presencia de sal, no sólo provocaría una deshidratación del complejo activado, sino - que produciría un efecto similar sobre los reactivos. Teniendo en cuenta que el efecto de deshidratación supone una pérdida de estabilidad, la presencia de sal tendrá como resultado un amento de los factores de actividad, tanto del complejo activado como de los reactivos, siendo el efecto mayor sobre estos últimos debido a su menor carga. Por tanto, cuanto mayor sea el efecto deshidratante de la sal, mayor será el aumento de velocidad provocado por ésta. No obstante, para la cinética que nos ocupa este efecto, aunque importante en disoluciones concentradas, no - puede explicar las secuencias de velocidad observadas, (27).

En lo que se refiere a la influencia de la constante dieléctrica, Howells, (28), estudia la oxidación - del ioduro con peroxidisulfato en mezclas binarias agua-disol--vente orgánico. Los resultados obtenidos evidencian que, como era de esperar, la velocidad de reacción disminuye al hacerlo la constante dieléctrica. Una excepción sería el caso de la mezcla agua-glucosa, en la que se observa un aumento de velocidad respecto del agua pura, a pesar del menor valor de la constante --dieléctrica. Sin embargo, según los autores, la anomalía es sólo aparente, ya que es perfectamente explicable de acuerdo con

las teorías de Fairclough y Hinshelwood, (29). Estos autores sugieren, que una molécula grande tal como la glucosa, puede encerrar los reactivos para provocar un mayor número de colisiones, las cuales pueden ser mas efectivas en producir cambios químicos.

La hipótesis de pares iónicos, no puede ser utilizada para explicar la reactividad en las mezclas disolvente orgánico-agua, ya que una menor constante dieléctrica favorecería la formación de pares iónicos y, por tanto, aumentaría la velocidad de reacción. Brønsted, (30), alude a una tendencia hacia disociación incompleta en estos medios, lo que disminuiría la velocidad de reacción al reducir la concentración de los reactantes. Otra posibilidad sería que las grandes fuerzas repulsivas en tales disolventes mezclados, reduzcan la frecuencia de colisión de los iones reactivos.

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

Para analizar la influencia de los efectos electrostáticos y específicos del disolvente, Amis y Potts, (31), estudiaron la reacción ioduro-peroxidisulfato en mezclas isodieléctricas y de isocomposición etanol-agua a diferentes temperaturas, encontrando que, en medios isodieléc

tricos, la energía de activación aumentaba al aumentar la temperatura y disminuía al aumentar la fuerza iónica. Una tendencia similar fue observada en el caso del factor de frecuencia. Los autores derivaron una ecuación para calcular la diferencia entre los incrementos críticos medidos en medios de isocomposición y medios isodieléctricos. Según los resultados obtenidos, la influencia electrostática es el factor predominante en esta reacción.

Meretoja, (32), ha seguido la reacción en estudio en mezclas metanol-agua tanto isodieléctricas como de isocomposición a varias temperaturas, con el fin de obtener los parámetros de Arrhenius. Observó, que en disolventes de composición constante el efecto de los electrolitos sobre la energía de activación y el factor de frecuencia, se puede expresar por ecuaciones basadas en la teoría de Debye-Hückel. Dichas ecuaciones revelan que la variación del factor de frecuencia es casi tres veces la variación de la energía de activación. En las mezclas binarias 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, es independiente de la composición del disolvente, pero aumenta con la temperatura. En estos medios, el efecto del electrolito sobre la energía de activación y el factor de frecuencia es 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 de componente minoritario. Si la constante dieléctrica macroscópica se mantiene, 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.

Con el fin de analizar la influencia de la estructura del medio sobre la reactividad, Burgess, estudia la oxidación del ioduro con peroxidisulfato en mezclas terbutanol-agua y acetonitrilo-agua, (33), (34). La elección de los disolventes no es al azar, sino que el autor los escoge porque pequeñas cantidades de los mismos tienen marcado efecto sobre la estructura del agua. En ambos casos se observa una disminución de la constante de velocidad con la fracción molar del disolvente orgánico, sin embargo, las variaciones no reflejan el efecto de los disolventes sobre la estructura del agua.

No obstante, el hecho de Burgess no observe 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, en principio, el efecto estructural se pone de manifiesto no sobre la constante de velocidad, ni sobre la energía libre de activación directamente relacionada con ella, sino sobre la entalpía y entropía de activación.

Es por ello que se ha considerado conveniente estudiar la cinética de oxidación del ión ioduro con peroxidisulfato, en varios medios agua-disolvente orgánico de propiedades estructurales diferentes, y a varias temperaturas. Ello nos permitirá comprobar si los parámetros de activación, antes mencionados, muestran variaciones anómalas al modificar la proporción de disolvente orgánico, o lo que es lo mismo, al variar las propiedades estructurales del medio.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.-Medidas cinéticas

3.2.-Medidas de densidad y viscosidad

3.3.-Medidas de conductancia

3.1.- MEDIDAS CINETICAS

3.1.1.- TECNICA

Son numerosos los métodos descritos en la bibliografía para el seguimiento de la reacción en estudio. Estos métodos comprenden desde el análisis volumétrico del iodo liberado, hasta otros más o menos complejos de fundamentos electroquímicos, así como también el método espectrofotométrico.

El primero de estos procedimientos presenta el inconveniente de originar considerables errores cuando se trabaja a pequeñas concentraciones de reactivos. En nuestro caso, la concentración final de iodo sería como máximo $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$, y la valoración con tiosulfato, empleando almidón como indicador, no

sería aconsejable ya que nos encontramos en el límite de percepción del indicador.

El otro procedimiento, muy utilizado en la bibliografía, es el método electroquímico empleado por Indelli, (21), que está basado en el efecto despolarizador del iodo sobre un electrodo de platino, de manera que, en el momento que hay trazas de iodo en la disolución, pasa una corriente por el circuito que es acusada por el galvanómetro.

Por último, el método que ha sido aplicado con éxito en nuestro Departamento es el espectrofotométrico, (35), (27), consistente en ir midiendo la absorbancia del complejo -- triioduro, I_3^- , que se va formando a expensas del iodo liberado y del ión ioduro, en exceso, existentes en el medio. Este procedimiento es el que se ha seguido en el presente trabajo, realizándose las medidas de absorbancia a 400nm, donde se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer como puede comprobarse en las figuras 1-3.

Para obtener las medidas, hemos utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer 554. El procedimiento experimental tiene la ventaja de eliminar la toma de muestra, operación que, en general, puede producir errores. Ello es posible gracias a utilizar un doble sistema, consistente en termostatar no sólo la cubeta, lo que permite usarla directamente como cámara de reacción, sino también el compartimento donde va introducida dicha cubeta. Con este fin se empleó un sistema de go

mas acoplado a un termostato Julabo U3. De esta manera, la temperatura quedaba fijada en $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

3.1.2.- REACTIVOS Y CONCENTRACIONES

Los reactivos empleados fueron, en todos los casos, Merck p.a., a excepción del K_2AEDT que se utilizó de la marca Carlo Erba. Los disolventes usados han sido: metanol, terbutanol, acetonitrilo, glicerina y sacarosa. El agua era bi-distilada con permanganato potásico tal como recomienda la bibliografía.

Las concentraciones de reactivos han sido las siguientes:

Concentración de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: $2 \cdot 10^{-4}$ M
Concentración de IK	: $1 \cdot 10^{-1}$ M
Concentración de K_2AEDT	: $5 \cdot 10^{-4}$ M

El gran exceso de ioduro utilizado 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 conseguimos: a) La cinética se puede considerar de pseudo primer orden y b) La proporción de I_3^- será in-significante frente a la de ioduro; ésto, unido al hecho de que la velocidad de oxidación del I_3^- es la mitad que la del ioduro,

ocasiona que todo el peroxidisulfato se emplee en la oxidación de éste último, evitándose de esta forma los errores que ello produciría.

La presencia de K_2AEDT en el medio, ha sido recomendada en los estudios cinéticos en los que interviene el ión peroxidisulfato, (21), (33), para eliminar trazas de iones metálicos que podrían ser catalíticamente activos. En nuestro caso, la presencia de K_2AEDT no tuvo un efecto importante, lo que implica una despreciable proporción de impurezas, tanto en el peroxidisulfato como en el ioduro.

Las constantes dieléctricas macroscópicas, D , a que hemos trabajado, han sido las siguientes: 76, 74, 70, 66, 64 y 60 para todas las mezclas excepto en el caso de la mezcla acetonitrilo-agua en la que además, se trabajó a constante dieléctrica 56. Las proporciones necesarias de disolvente orgánico para conseguir las constantes dieléctricas mencionadas, a $25^\circ C$, fueron tomadas de las referencias, (36), (37), (38) y (39). Dichas proporciones aparecen en la tabla I.

La determinación de los parámetros de Arrhenius, 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 $40^\circ C$. Los coeficientes de extinción molar del I_3^- se han determinado para cada disolvente a cada una de las proporciones y temperaturas estudiadas. Los valores -

aparecen recogidos en la tabla I, siendo cada valor la media de al menos dos resultados experimentales.

3.1.3.- DETERMINACION DE CONSTANTES DE VELOCIDAD

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

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

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

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

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

Integrando esta ecuación tendremos:

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

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

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

o lo que es lo mismo

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

Puesto que un mol de peroxidisulfato origina la aparición de un mol de yodo, la expresión anterior es -

equivalente a:

$$\ln (a-x') = -k t + \ln a$$

donde x' será la cantidad de iodo liberado en un tiempo t . Para calcular este valor, bastará con determinar la densidad óptica de la disolución y sin más que aplicar la ley de Lambert Beer, obtener la concentración de iodo.

Representando $\ln (a-x')$ frente al tiempo, se debe obtener una línea recta cuya pendiente será la constante de velocidad cambiada de signo.

Las representaciones gráficas de los datos experimentales coinciden con lo previsto, en todos los medios utilizados, como puede verse, a modo de ejemplo, en la figura 4. Las pendientes de estas rectas se han calculado por el método de los mínimos cuadrados y se encuentran recogidas en las páginas 41 a 72. Dichos valores son la media de al menos dos resultados experimentales, siendo el error máximo en la pendiente de un 2%.

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

Para obtener la energía de activación, hemos utilizado la expresión de Van't Hoff y Arrhenius que liga la constante de velocidad con la temperatura:

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

ecuación que estimamos lo suficientemente conocida como para no entrar en detalles sobre ella.

Tomando logaritmo a la expresión anterior - obtenemos la ecuación de una recta:

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

Por tanto, la representación gráfica 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. En las páginas 41 a 72 se encuentran recogidos estos datos y se dan las representaciones gráficas para todas las mezclas estudiadas, así como para el agua.

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

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

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

Tomando logaritmo neperiano y despejando ΔG^\ddagger obtenemos:

$$\Delta G^\ddagger = R T \ln \frac{K T}{h k}$$

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 en la tabla II.

Una vez obtenidos los valores de entalpía 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:

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

con lo que 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 la tabla II.

TABLA I

Valores de los coeficientes de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) del I_3^-
a 400nm para las mezclas acetonitrilo-agua.

<u>% peso codis.</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 20°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 25°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 30°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 35°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 40°C</u>
6,02	6,06	6,14	6,22	6,31	6,35
10,76	6,22	6,34	6,43	6,54	6,58
20,23	6,91	6,93	6,99	7,07	7,11
28,73	7,45	7,47	7,52	7,57	7,60
32,86	7,55	7,61	7,62	7,66	7,70
41,12	8,00	8,05	8,11	8,12	8,12
49,39	8,20	8,23	8,24	8,24	8,21

TABLA I (CONTINUACION)

Valores de los coeficientes de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) del I_3^-
a 400nm para el agua y las mezclas terbutanol-agua.

<u>% peso codis.</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 20°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 25°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 30°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 35°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 40°C</u>
0,00	5,86	5,95	6,02	6,08	6,18
2,94	5,96	6,04	6,10	6,18	6,25
5,29	6,01	6,10	6,16	6,25	6,32
10,00	6,15	6,24	6,34	6,45	6,52
14,60	6,50	6,64	6,79	6,89	6,96
16,90	6,81	6,97	7,09	7,22	7,36
21,49	7,34	7,44	7,55	7,62	7,70

TABLA I (CONTINUACION)

Valores de los coeficientes de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) del I_3^-
a 400nm para las mezclas metanol-agua.

<u>% peso codis</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 20°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 25°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 30°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 35°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 40°C</u>
5,68	6,00	6,07	6,15	6,23	6,28
10,20	6,07	6,13	6,22	6,29	6,35
18,37	6,35	6,42	6,53	6,60	6,67
26,53	6,50	6,59	6,70	6,79	6,85
30,64	6,66	6,74	6,84	6,92	6,98
39,15	6,92	7,03	7,13	7,19	7,25

TABLA I (CONTINUACION)

Valores de los coeficientes de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) del I_3^-

a 400 nm para las mezclas glicerina-agua.

<u>% peso codis.</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 20°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 25°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 30°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 35°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 40°C</u>
9,95	6,11	6,19	6,26	6,34	6,37
19,06	6,30	6,36	6,43	6,48	6,51
35,53	6,75	6,80	6,85	6,92	6,94
48,90	7,17	7,25	7,30	7,31	7,31
55,32	7,28	7,33	7,38	7,43	7,42
66,02	7,59	7,63	7,68	7,70	7,70

TABLA I (CONTINUACION)

Valores de los coeficientes de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) del I_3^-
a 400nm para las mezclas sacarosa-agua.

<u>% peso codis.</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 20°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 25°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 30°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 35°C</u>	<u>$\epsilon \cdot 10^{-3}$ 40°C</u>
10,75	6,09	6,15	6,25	6,33	6,39
18,62	6,18	6,29	6,36	6,42	6,43
32,74	6,47	6,55	6,58	6,66	6,65
44,89	6,58	6,63	6,67	6,64	6,65
50,50	6,72	6,79	6,79	6,80	6,80
60,47	6,75	6,85	6,80	6,79	6,81

TABLA II

Valores de Entalpía libre de Activación, ΔG^\ddagger , Entalpía de Activación, ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ para las mezclas sacarosa-agua a 298°K.

<u>x_m de codis.</u>	<u>ΔG^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>ΔH^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>$-T\Delta S^\ddagger$ (Kcal mol⁻¹)</u>
0,006	20,7	11,3	9,4
0,012	20,6	11,3	9,3
0,025	20,5	11,4	9,1
0,041	20,4	11,6	8,8
0,051	20,4	11,6	8,8
0,074	20,2	12,1	8,1

TABLA II (CONTINUACION)

Valores de Entalpía libre de Activación, ΔG^\ddagger , Entalpía de Activación ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ para las mezclas metanol-agua a 298°K.

<u>x_m de codis.</u>	<u>ΔG^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>ΔH^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>$-T\Delta S^\ddagger$ (Kcal mol⁻¹)</u>
0,030	20,8	11,3	9,5
0,060	20,9	11,4	9,5
0,110	21,1	11,5	9,6
0,170	21,3	11,4	9,9
0,200	21,3	11,7	9,6
0,250	21,4	12,0	9,4

TABLA II (CONTINUACION)

Valores de Entalpía libre de Activación, ΔG^\ddagger , Entalpía de Activación, ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ para las mezclas glicerina-agua., a 298°K.

<u>x_m de codis.</u>	<u>ΔG^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>ΔH^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>$-T\Delta S^\ddagger$ (Kcal mol⁻¹)</u>
0,025	20,8	11,0	9,8
0,044	20,8	11,3	9,5
0,097	20,9	11,6	9,3
0,158	20,9	11,7	9,2
0,195	21,0	11,9	9,1
0,275	21,0	12,7	8,3

TABLA II (CONTINUACION)

Valores de Entalpía libre de Activación, ΔG^\ddagger , Entalpía de Activación, ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ para las mezclas etanol-agua a 298°K.

<u>x_m de codis.</u>	<u>ΔG^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>ΔH^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>$-T\Delta S^\ddagger$ (Kcal mol⁻¹)</u>
0,000	20,9	12,0	8,9
0,032	21,1	11,8	9,3
0,072	21,3	12,2	9,1
0,164	21,7	13,4	8,3

TABLA II (CONTINUACION)

Valores de Entalpía libre de Activación, ΔG^\ddagger , Entalpía de Activación, ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ para las mezclas acetonitrilo-agua a 298°K.

<u>x_m de codis.</u>	<u>ΔG^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>ΔH^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>$-T\Delta S^\ddagger$ (Kcal mol⁻¹)</u>
0,027	21,1	11,6	9,5
0,050	21,3	11,8	9,5
0,100	21,7	13,4	8,3
0,150	22,0	14,1	7,9
0,180	22,0	14,9	7,1
0,230	22,1	14,9	7,2
0,300	22,1	14,8	7,3

TABLA II (CONTINUACION)

Valores de Entalpía libre de Activación, ΔG^\ddagger , Entalpía de Activación, ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ para el agua y las mezclas terbutanol-agua., a 298°K.

<u>x_m de codis.</u>	<u>ΔG^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>ΔH^\ddagger (Kcal mol⁻¹)</u>	<u>$-T\Delta S^\ddagger$ (Kcal mol⁻¹)</u>
0,000	20,7	11,3	9,4
0,007	20,7	11,3	9,4
0,013	20,8	11,2	9,6
0,030	20,9	10,8	10,1
0,040	21,0	11,0	10,0
0,050	21,0	11,9	9,1
0,060	21,0	12,4	8,6

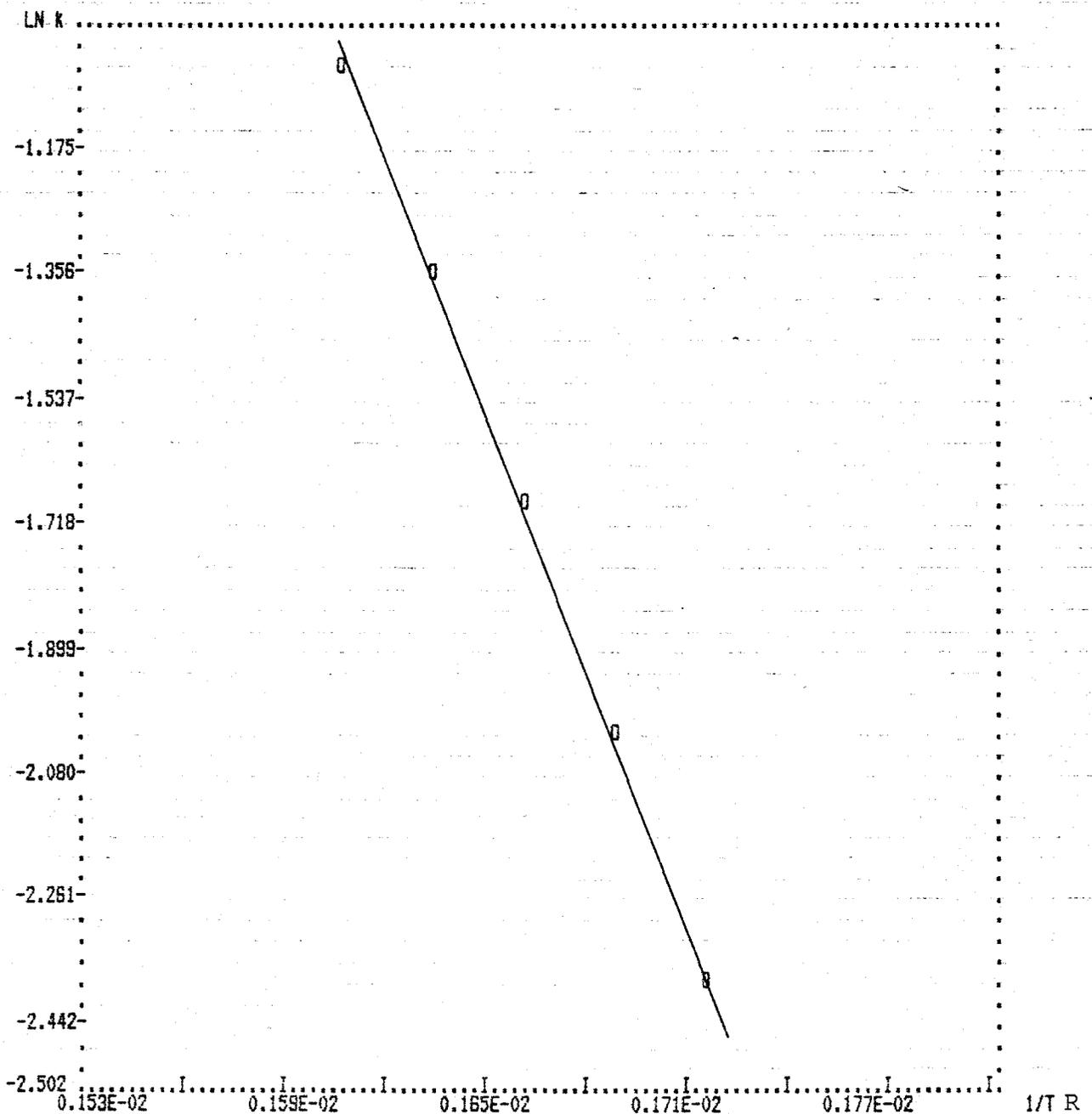
ACETONITRIL-AGUA D=76

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.92300D-01	-2.383	293.0	0.172D-02
0.13140D+00	-2.030	298.0	0.169D-02
0.18380D+00	-1.694	303.0	0.166D-02
0.25430D+00	-1.369	308.0	0.163D-02
0.35130D+00	-1.046	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.16 +/- 0.11 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    18.49 +/- 0.18 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999989 *
*
*****

```



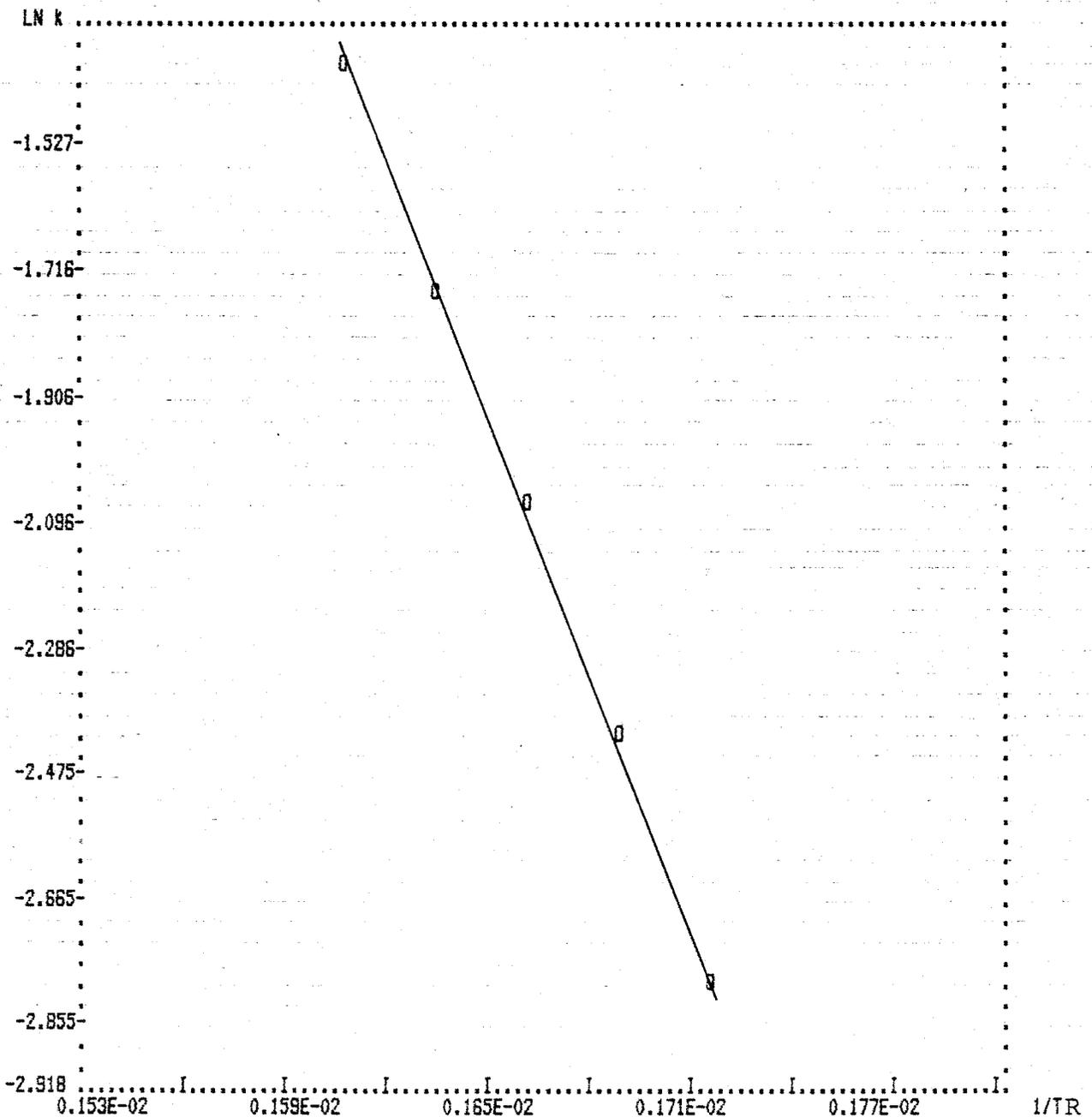
ACETONITRILLO-AGUA D=74

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.62100D-01	-2.779	293.0	0.172D-02
0.89200D-01	-2.417	298.0	0.169D-02
0.12540D+00	-2.076	303.0	0.166D-02
0.17440D+00	-1.746	308.0	0.163D-02
0.24480D+00	-1.407	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.46 +/- 0.24
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.59 +/- 0.39
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999947
*
*****

```



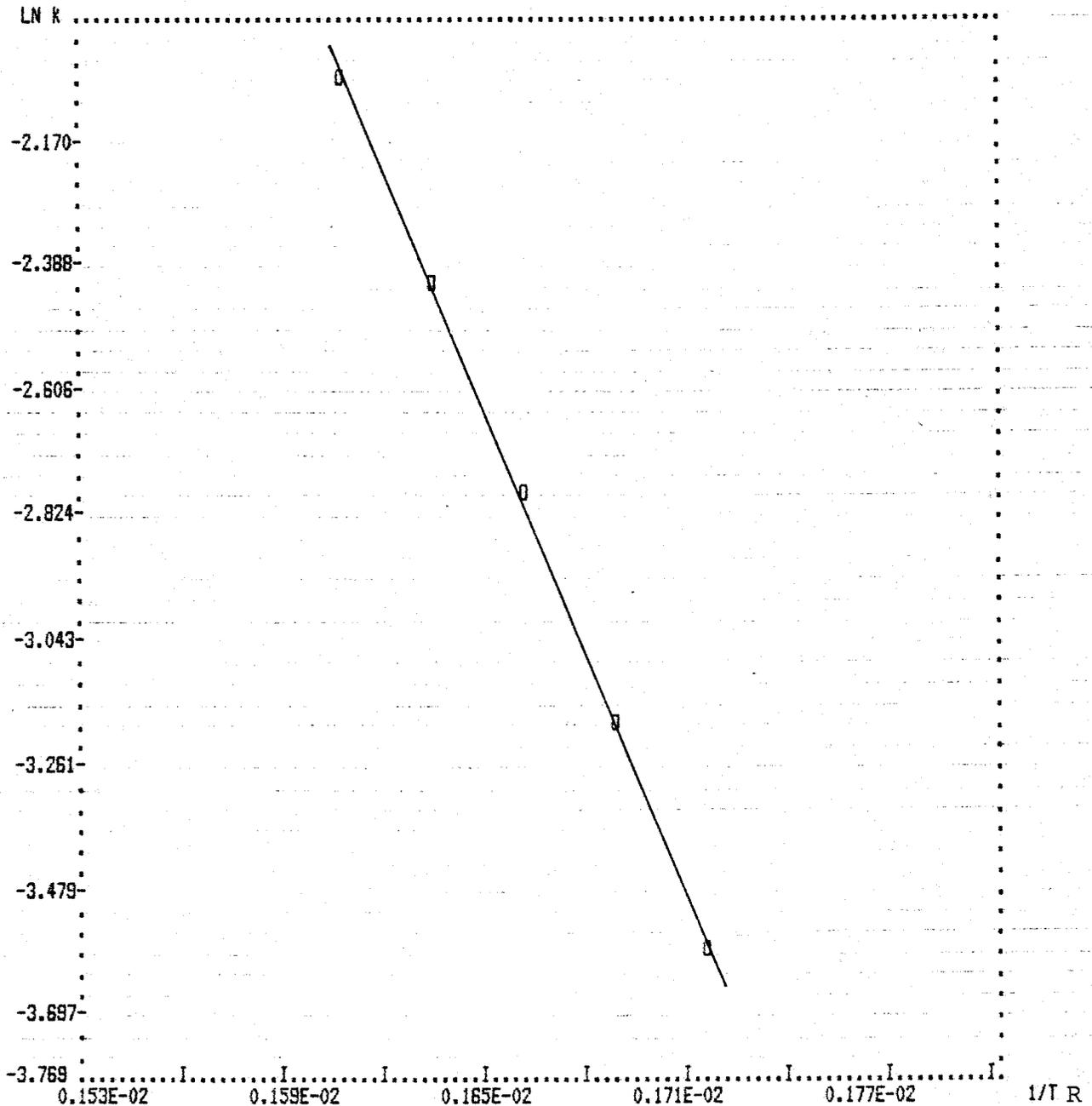
ACETONITRILLO-AGUA D=70

k(/M min)	LN K	T(/K)	1/RT
0.27600D-01	-3.580	293.0	0.172D-02
0.41900D-01	-3.172	298.0	0.169D-02
0.61800D-01	-2.784	303.0	0.166D-02
0.89900D-01	-2.409	308.0	0.163D-02
0.12810D+00	-2.055	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      13.99 +/- 0.30 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     20.42 +/- 0.50 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999931 *
*
*****

```



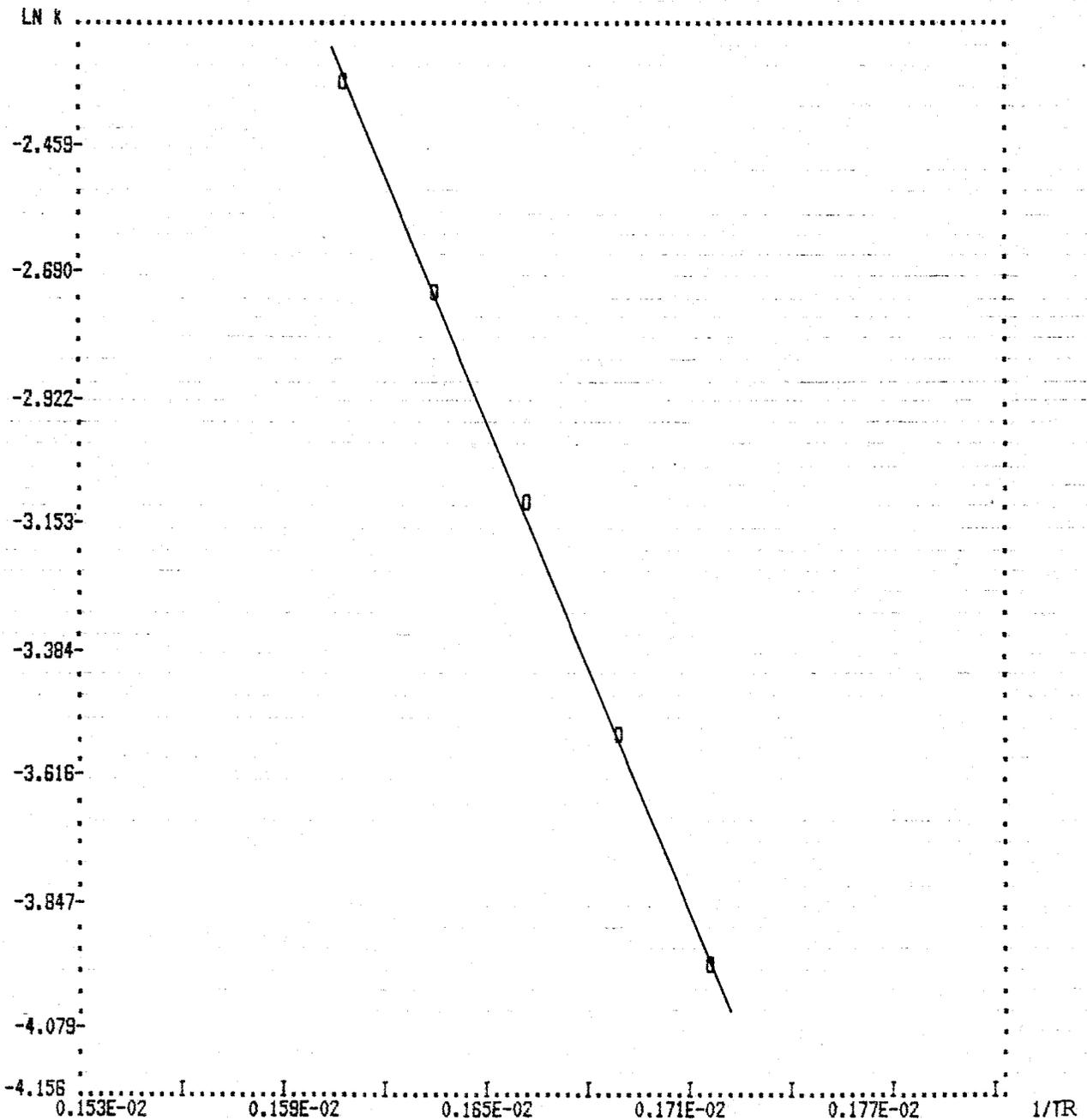
ACETONITRILLO-AGUA D=66

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.19100D-01	-3.958	293.0	0.172D-02
0.29000D-01	-3.540	298.0	0.169D-02
0.44000D-01	-3.124	303.0	0.165D-02
0.64900D-01	-2.735	308.0	0.163D-02
0.95900D-01	-2.344	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      14.71 +/- 0.16 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     21.29 +/- 0.26 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999983 *
*
*****

```



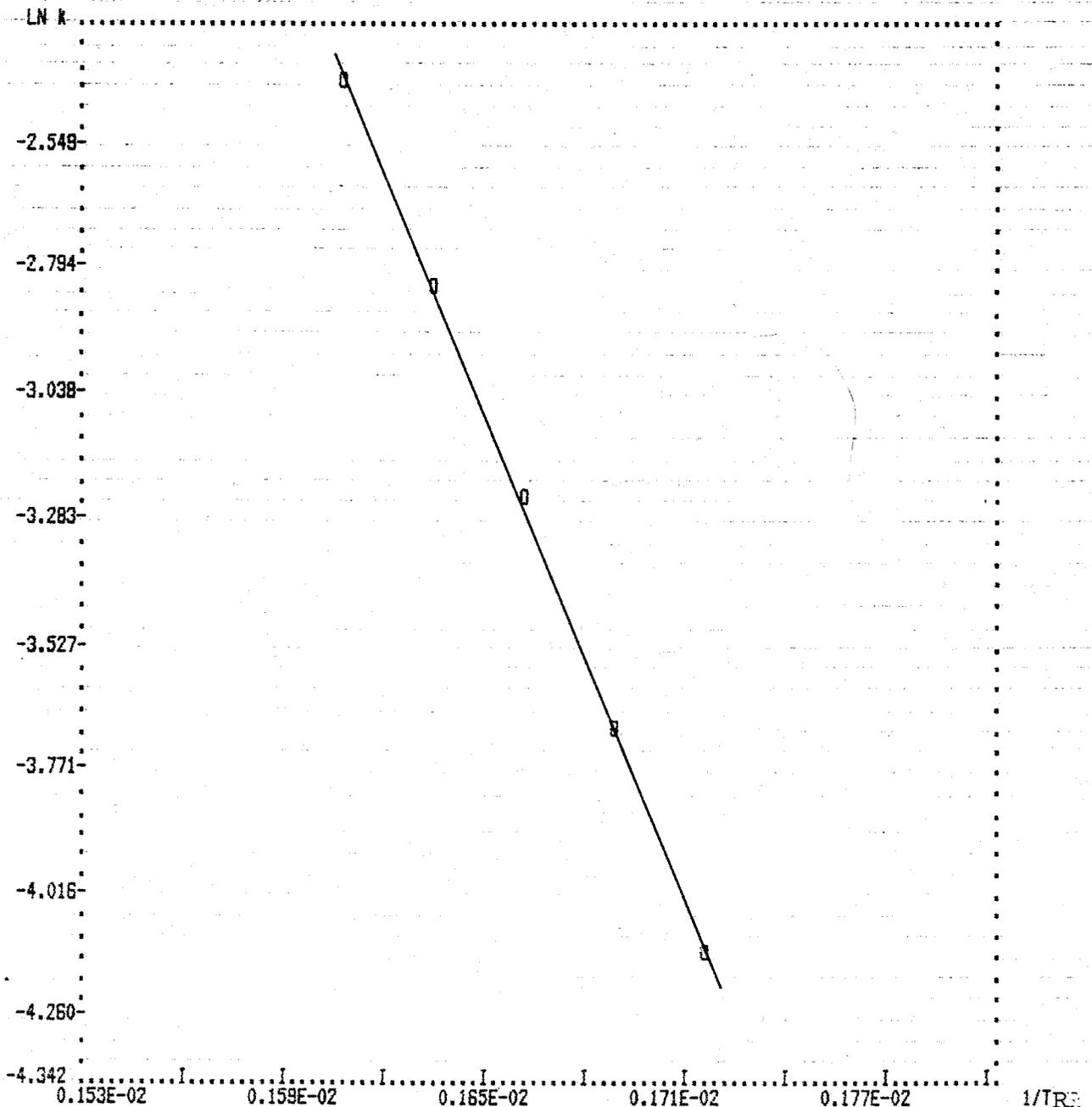
ACETONITRIL-AGUA D=64

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.16000D-01	-4.135	293.0	0.172D-02
0.25400D-01	-3.673	298.0	0.169D-02
0.39300D-01	-3.237	303.0	0.166D-02
0.58600D-01	-2.837	308.0	0.163D-02
0.88400D-01	-2.426	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      15.53 +/- 0.37 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     22.52 +/- 0.61 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999918 *
*
*****

```



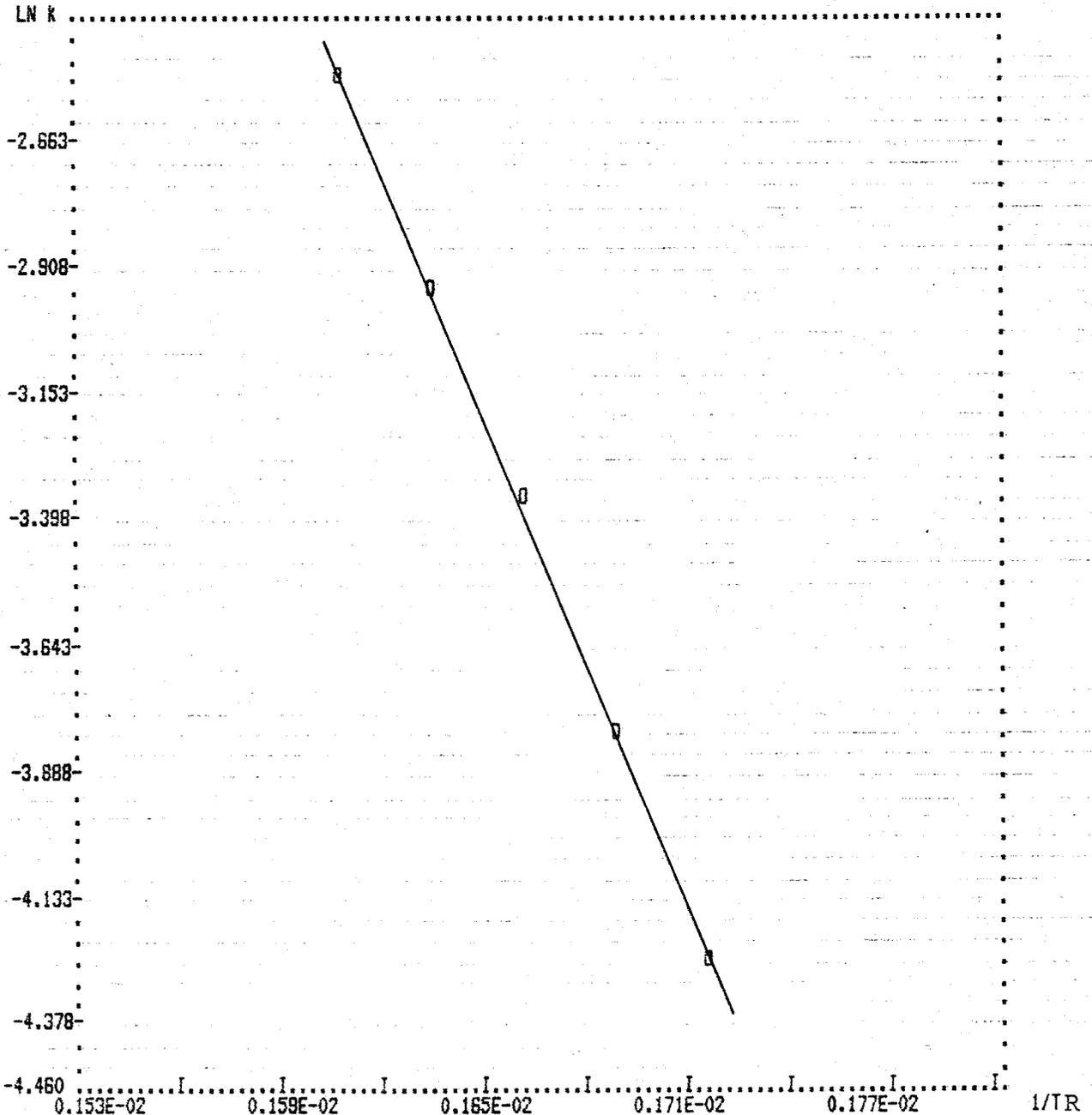
ACETONITRILLO-AGUA D=60

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.14300D-01	-4.247	293.0	0.172D-02
0.22400D-01	-3.799	298.0	0.169D-02
0.34700D-01	-3.361	303.0	0.166D-02
0.53100D-01	-2.936	308.0	0.163D-02
0.78500D-01	-2.545	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      15.58 +/- 0.24 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     22.48 +/- 0.40 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999965 *
*
*
*****

```



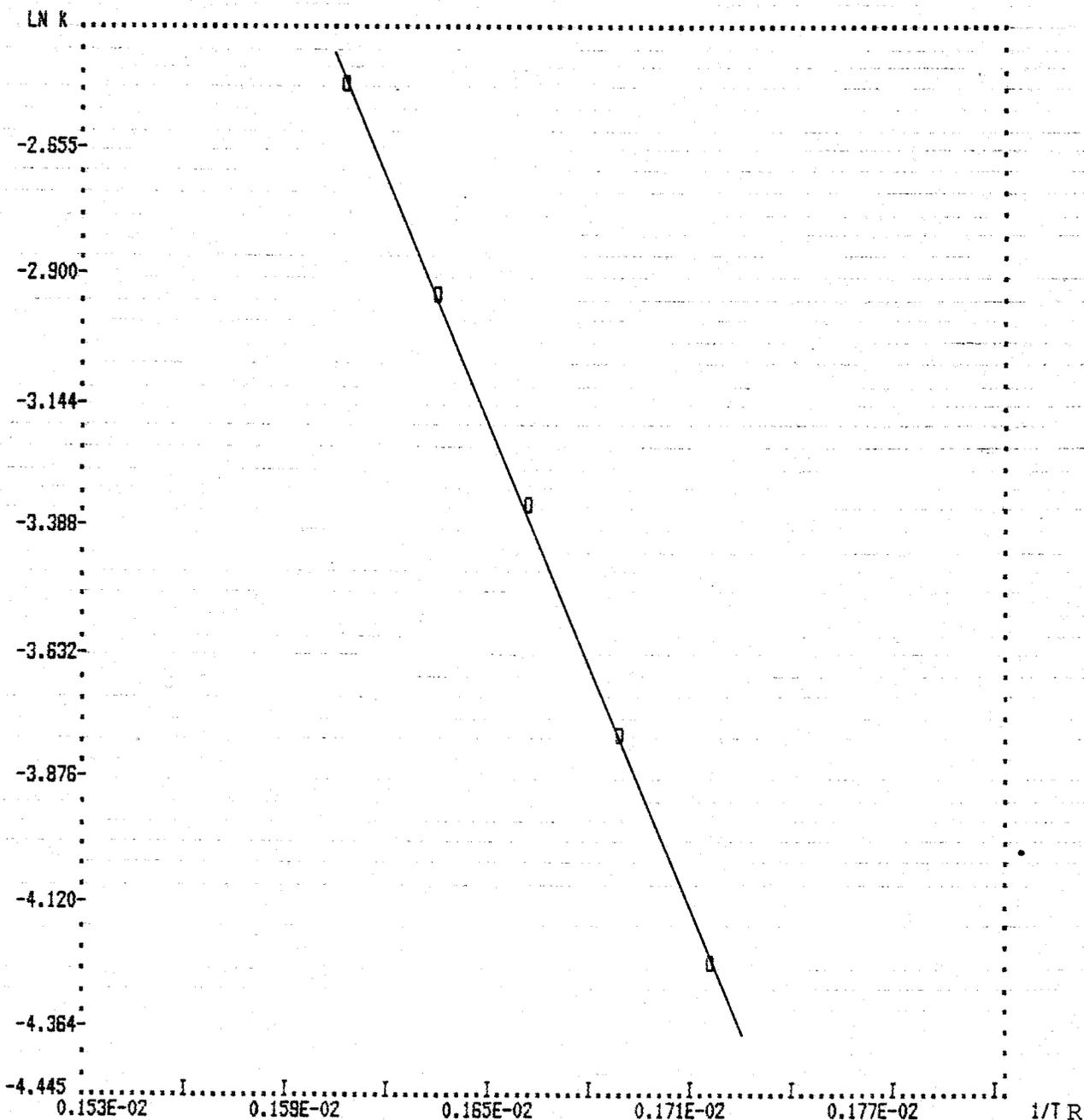
ACETONITRILLO-AGUA D=56

K(/M min)	LN K	T(/K)	1/RT
0.14500D-01	-4.234	293.0	0.172D-02
0.22700D-01	-3.785	298.0	0.169D-02
0.34800D-01	-3.358	303.0	0.166D-02
0.52900D-01	-2.939	308.0	0.163D-02
0.79000D-01	-2.538	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      15.46 +/- 0.06 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     22.29 +/- 0.10 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999998 *
*
*****

```



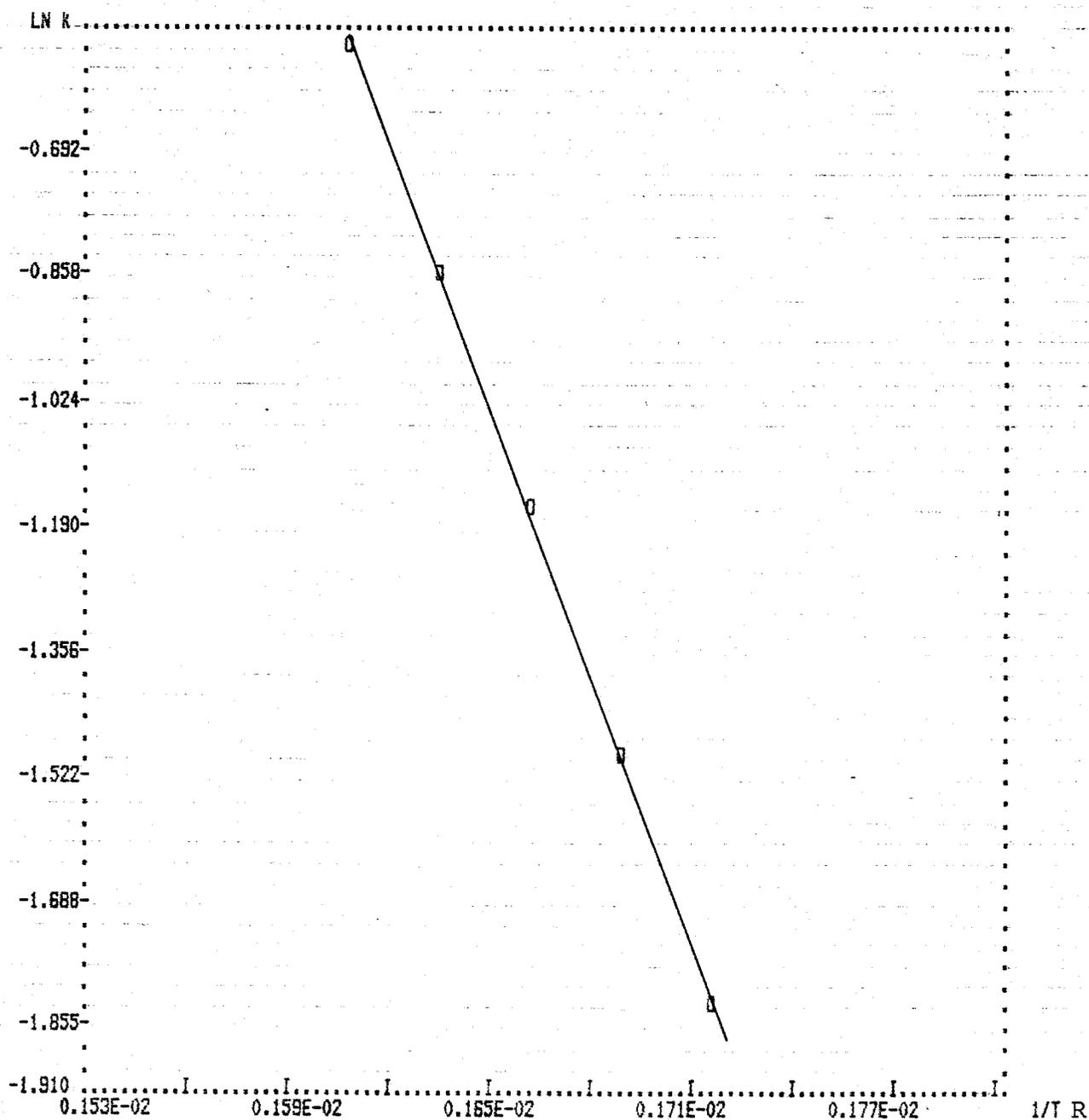
GLICERINA-AGUA D=76

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.16220D+00	-1.819	293.0	0.172D-02
0.22400D+00	-1.496	298.0	0.169D-02
0.31050D+00	-1.170	303.0	0.166D-02
0.42650D+00	-0.852	308.0	0.163D-02
0.57490D+00	-0.554	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.58 +/- 0.18 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    18.05 +/- 0.30 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION 0.999963 *
*
*****

```

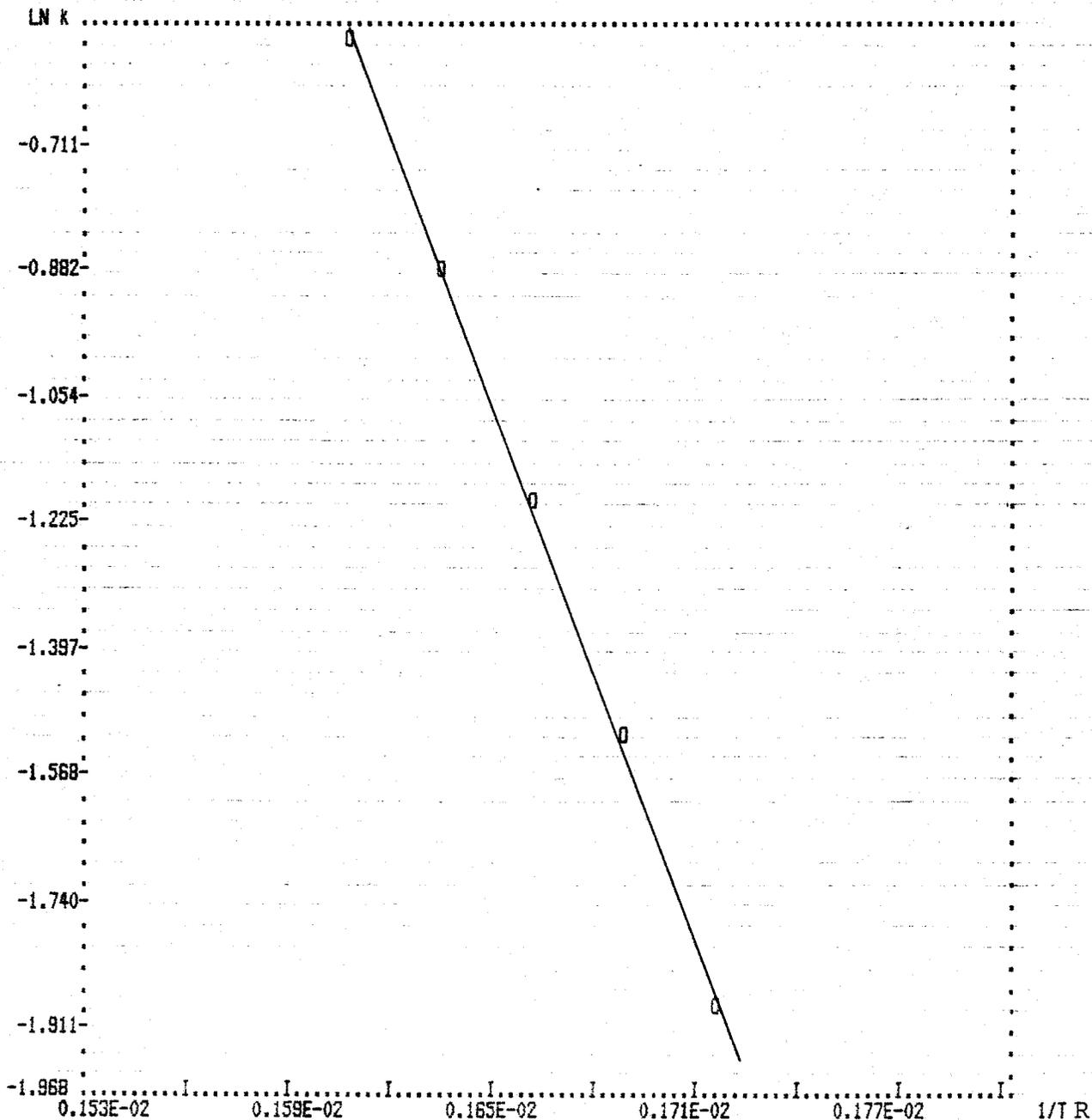


GLICERINA-AGUA D=74

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.15340D+00	-1.875	293.0	0.172D-02
0.21790D+00	-1.524	298.0	0.169D-02
0.30200D+00	-1.197	303.0	0.166D-02
0.41880D+00	-0.870	308.0	0.163D-02
0.56680D+00	-0.568	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.92 +/- 0.17 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.59 +/- 0.29 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999969 *
*
*****
    
```



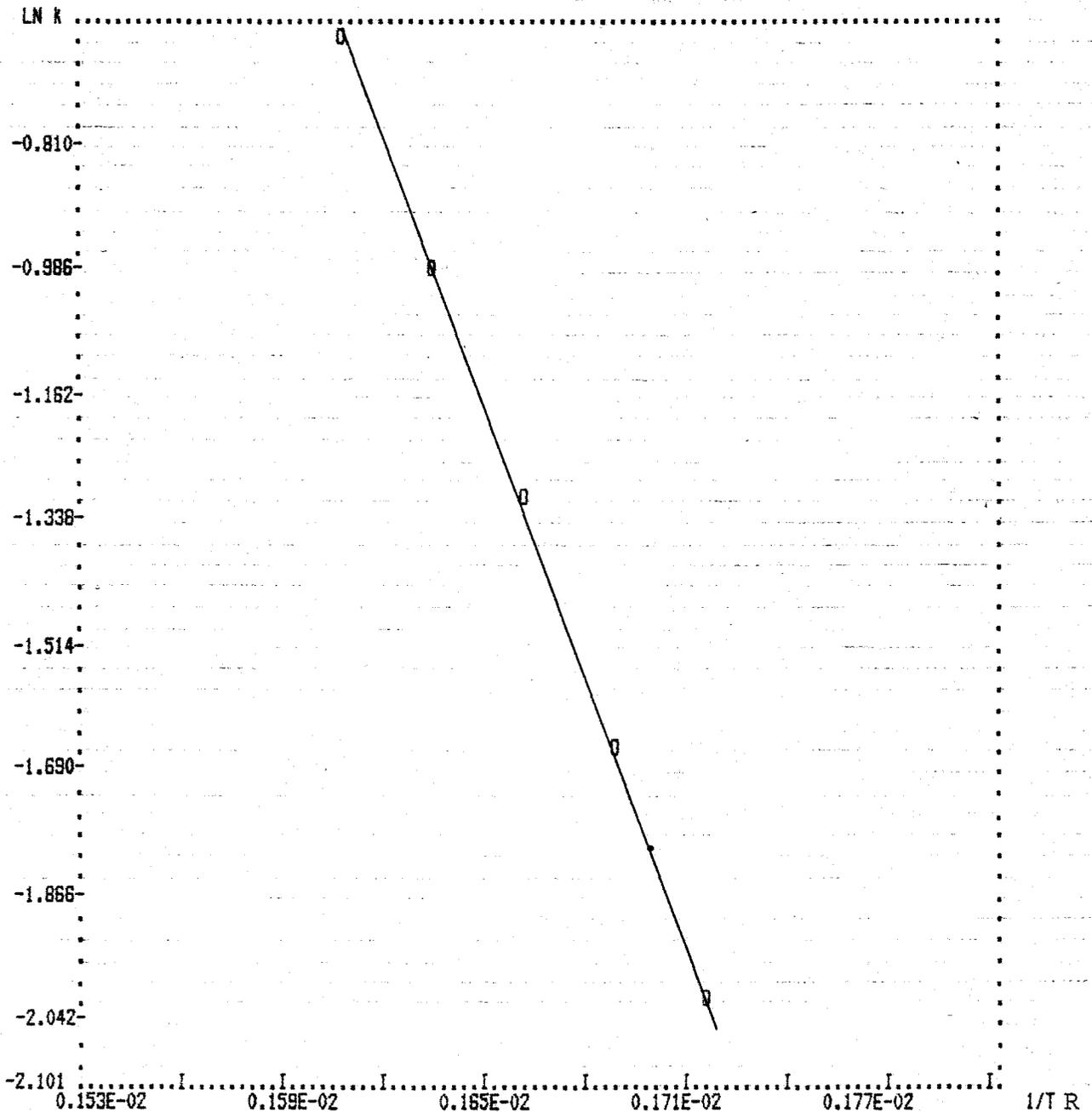
GLICERINA-AGUA D=70

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.13520D+00	-2.001	293.0	0.172D-02
0.19090D+00	-1.856	298.0	0.169D-02
0.26770D+00	-1.318	303.0	0.166D-02
0.37650D+00	-0.977	308.0	0.163D-02
0.51280D+00	-0.668	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.21 +/- 0.21 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.94 +/- 0.36 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999954 *
*
*****

```



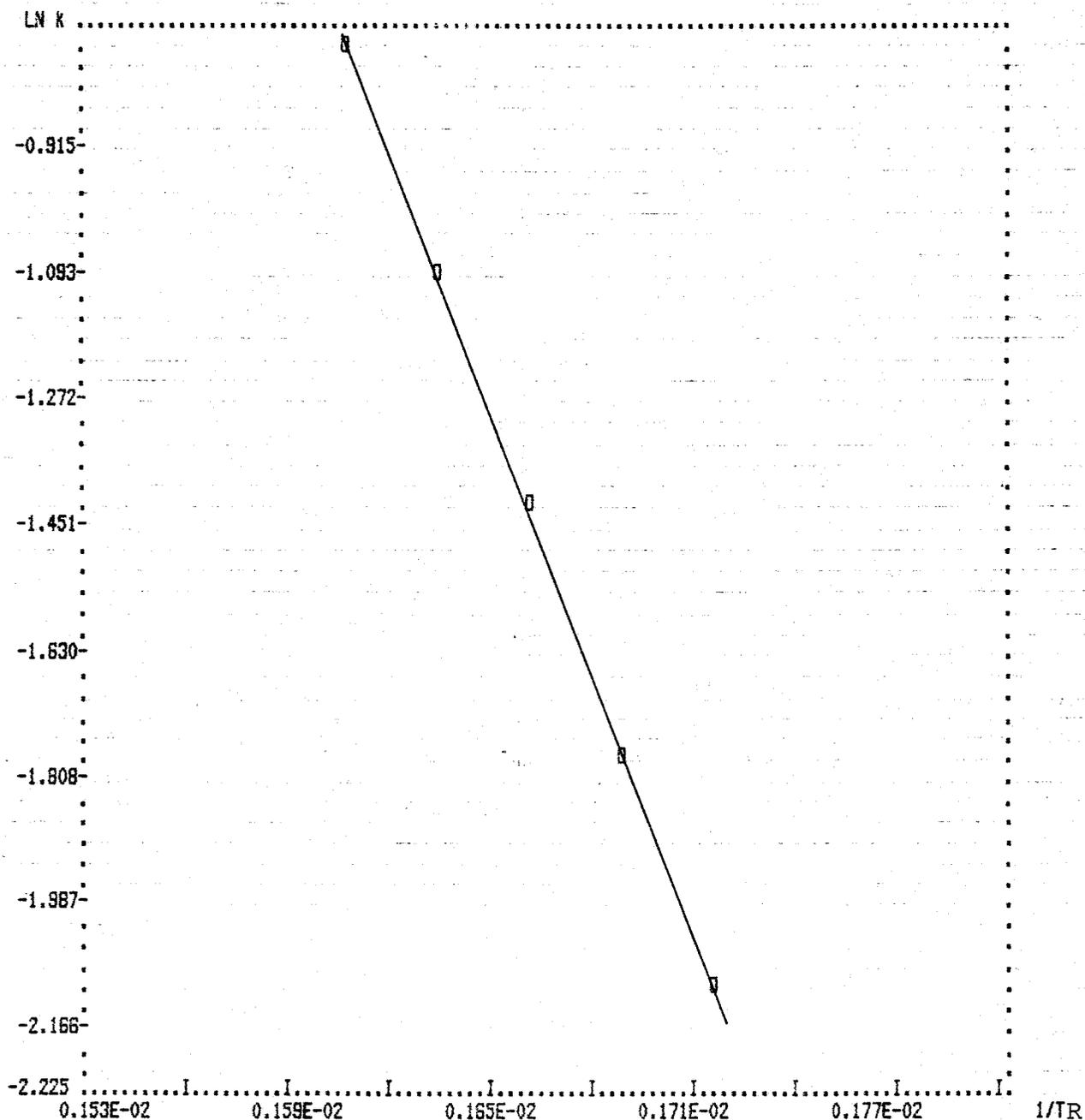
GLICERINA-AGUA D=66

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.12010D+00	-2.119	293.0	0.172D-02
0.16990D+00	-1.773	298.0	0.169D-02
0.23940D+00	-1.430	303.0	0.166D-02
0.33710D+00	-1.087	308.0	0.163D-02
0.46080D+00	-0.775	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.31 +/- 0.20 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    19.00 +/- 0.34 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION 0.999960 *
*
*****

```



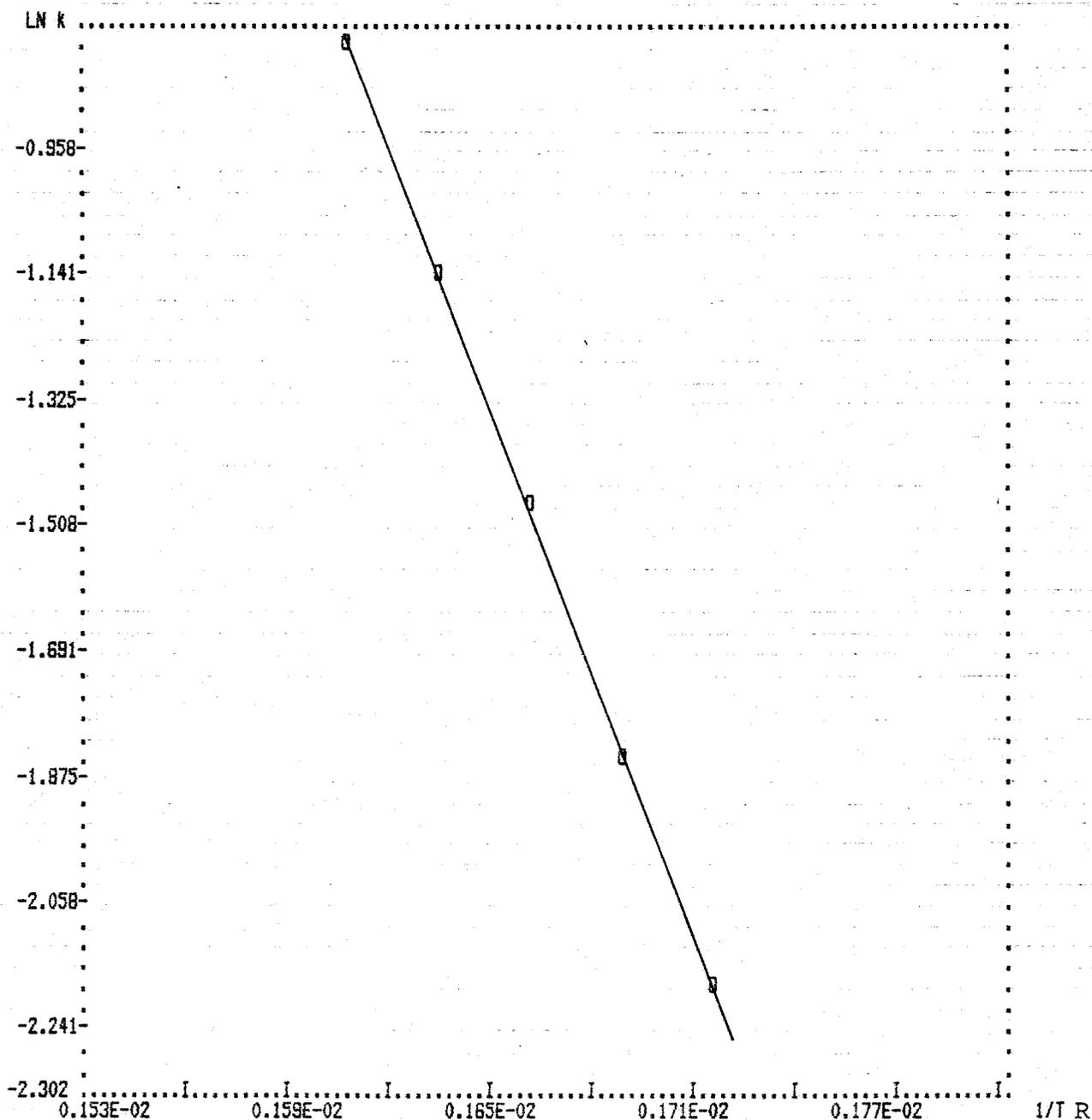
GLICERINA-AGUA D=64

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.111600+00	-2.193	293.0	0.1720-02
0.160400+00	-1.830	298.0	0.1690-02
0.226600+00	-1.485	303.0	0.1660-02
0.317300+00	-1.148	308.0	0.1630-02
0.442400+00	-0.816	313.0	0.1610-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.54 +/- 0.10 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     19.32 +/- 0.16 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999991 *
*
*****

```



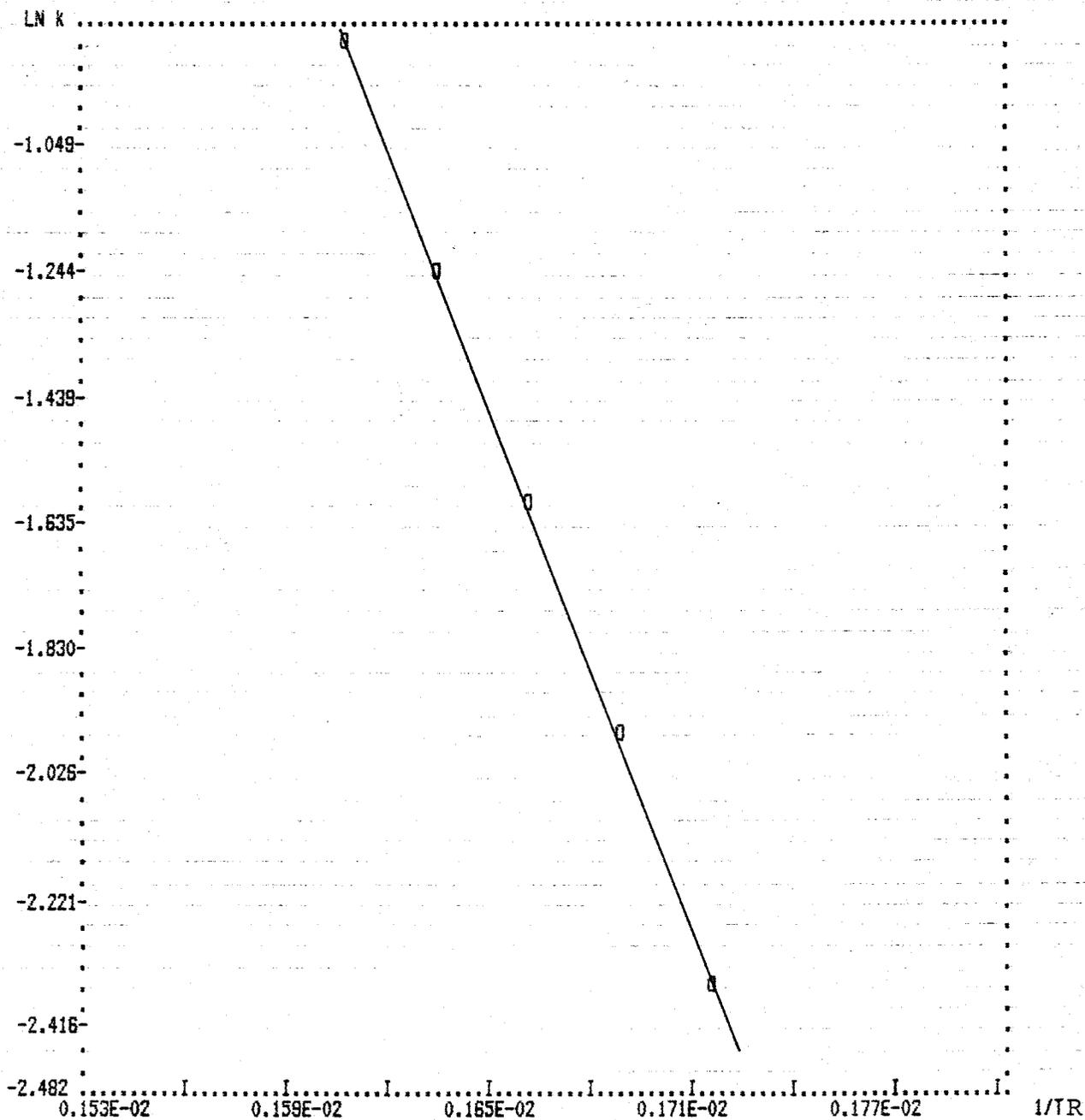
GLICERINA-AGUA D=60

K(/M min)	LN K	T(/K)	1/RT
0.94100D-01	-2.363	293.0	0.172D-02
0.14160D+00	-1.955	298.0	0.169D-02
0.20150D+00	-1.802	303.0	0.166D-02
0.28730D+00	-1.247	308.0	0.163D-02
0.40730D+00	-0.898	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      13.28 +/- 0.41 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    20.43 +/- 0.69 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999857 *
*
*****

```



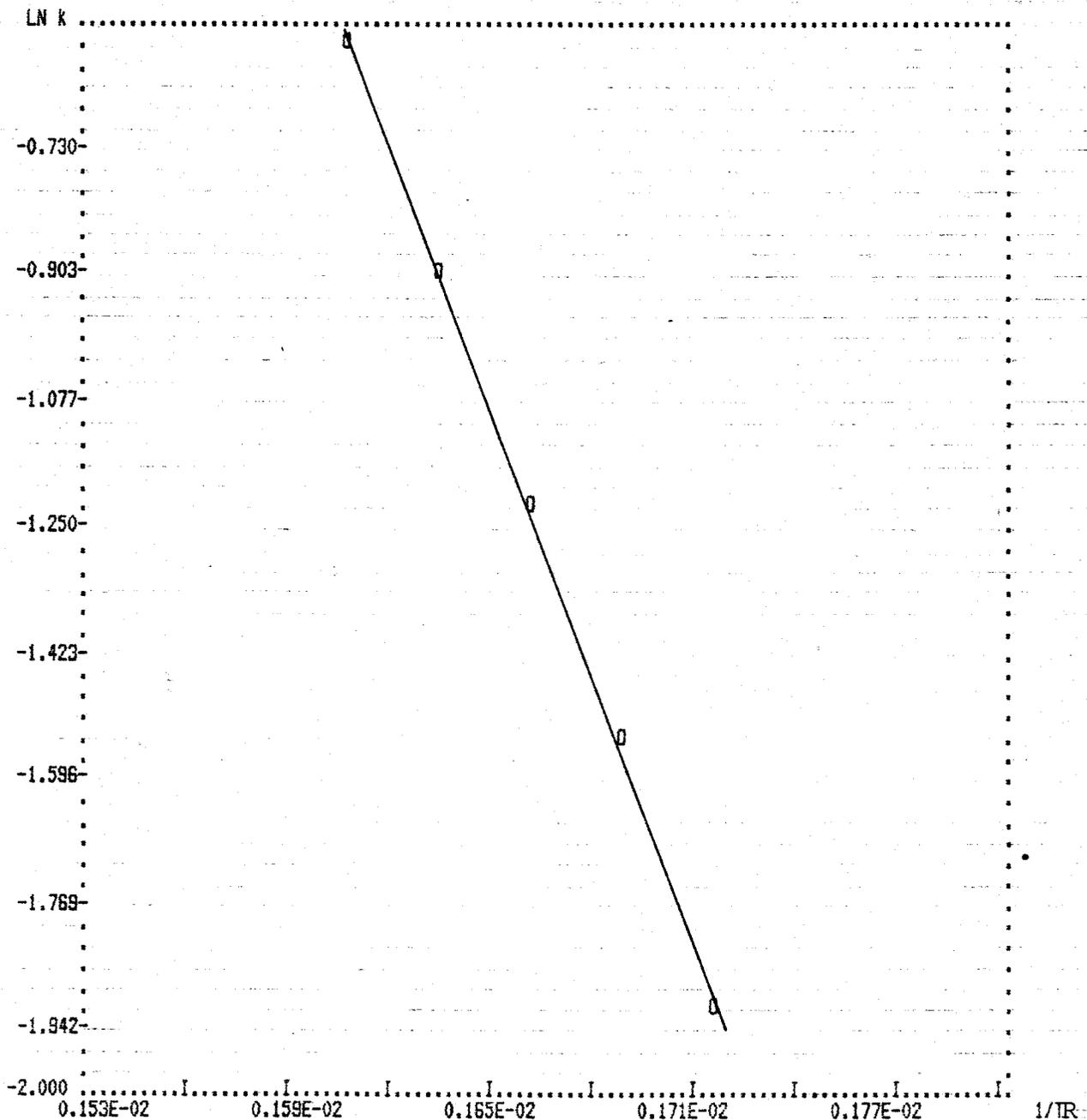
TERBUTANOL-AGUA D=76

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.14890D+00	-1.904	293.0	0.172D-02
0.21180D+00	-1.552	298.0	0.169D-02
0.29560D+00	-1.219	303.0	0.166D-02
0.40930D+00	-0.893	308.0	0.163D-02
0.55620D+00	-0.587	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.02 +/- 0.14 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.73 +/- 0.24 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999979 *
*
*****

```



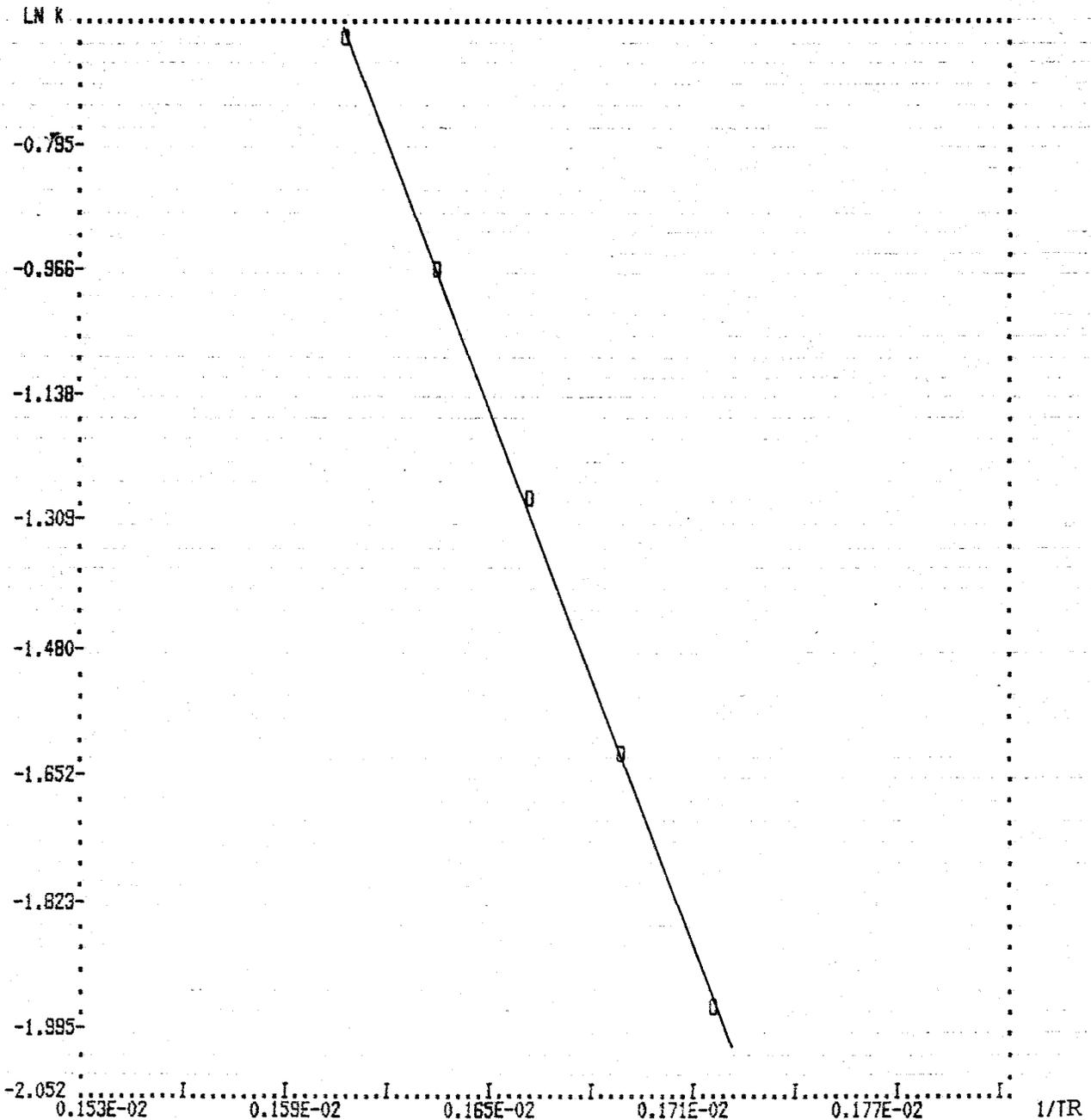
TERBUTANOL-AGUA D=74

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.14170D+00	-1.954	293.0	0.172D-02
0.19990D+00	-1.610	298.0	0.169D-02
0.27840D+00	-1.279	303.0	0.166D-02
0.38080D+00	-0.965	308.0	0.163D-02
0.51870D+00	-0.656	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.82 +/- 0.10 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    18.33 +/- 0.17 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999989 *
*
*****

```



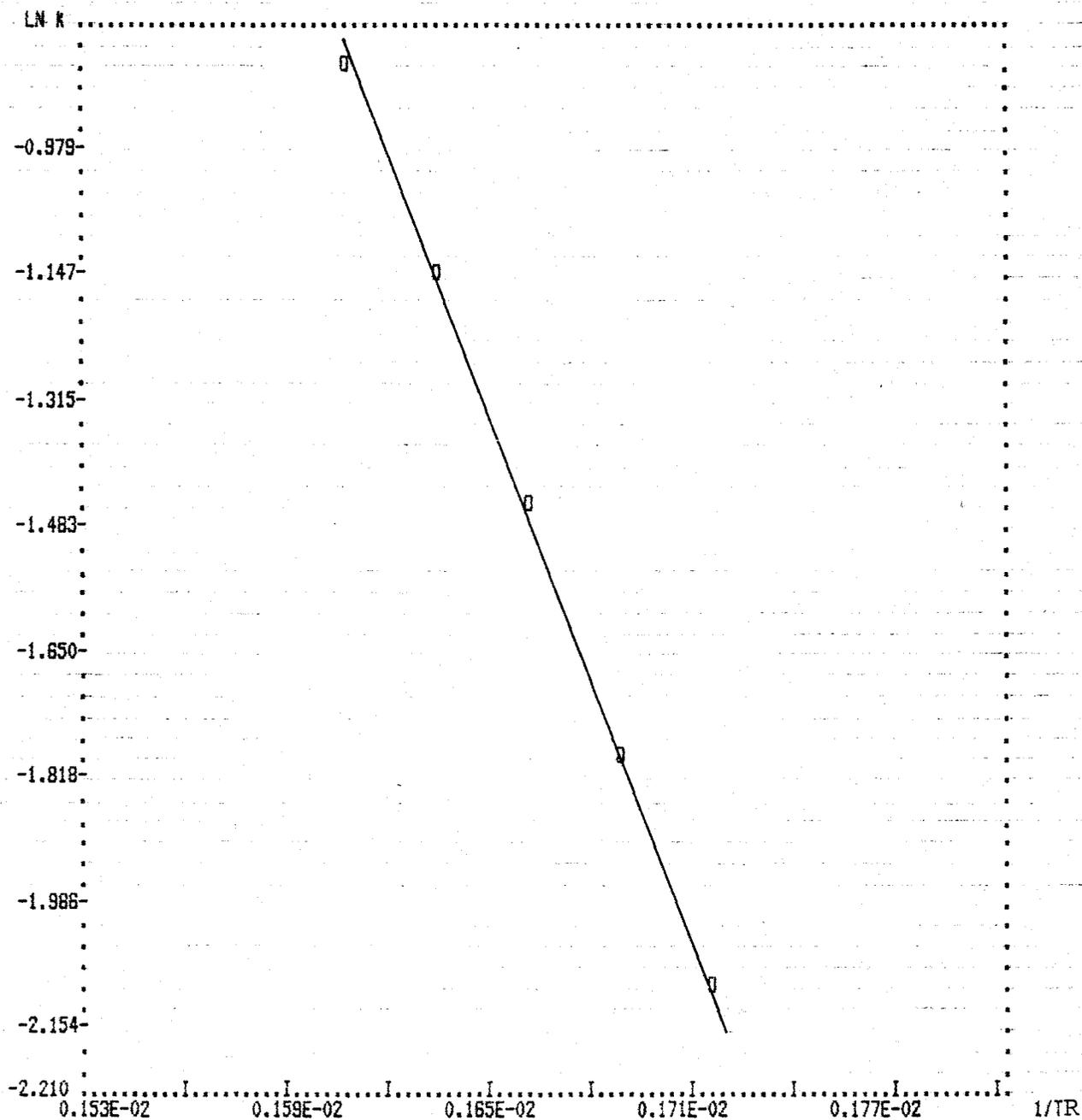
TERBUTANOL-AGUA D=70

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.12190D+00	-2.105	293.0	0.172D-02
0.16850D+00	-1.781	298.0	0.169D-02
0.23230D+00	-1.460	303.0	0.166D-02
0.31700D+00	-1.149	308.0	0.163D-02
0.42570D+00	-0.854	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.43 +/- 0.10 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     17.51 +/- 0.17 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999989 *
*
*****

```

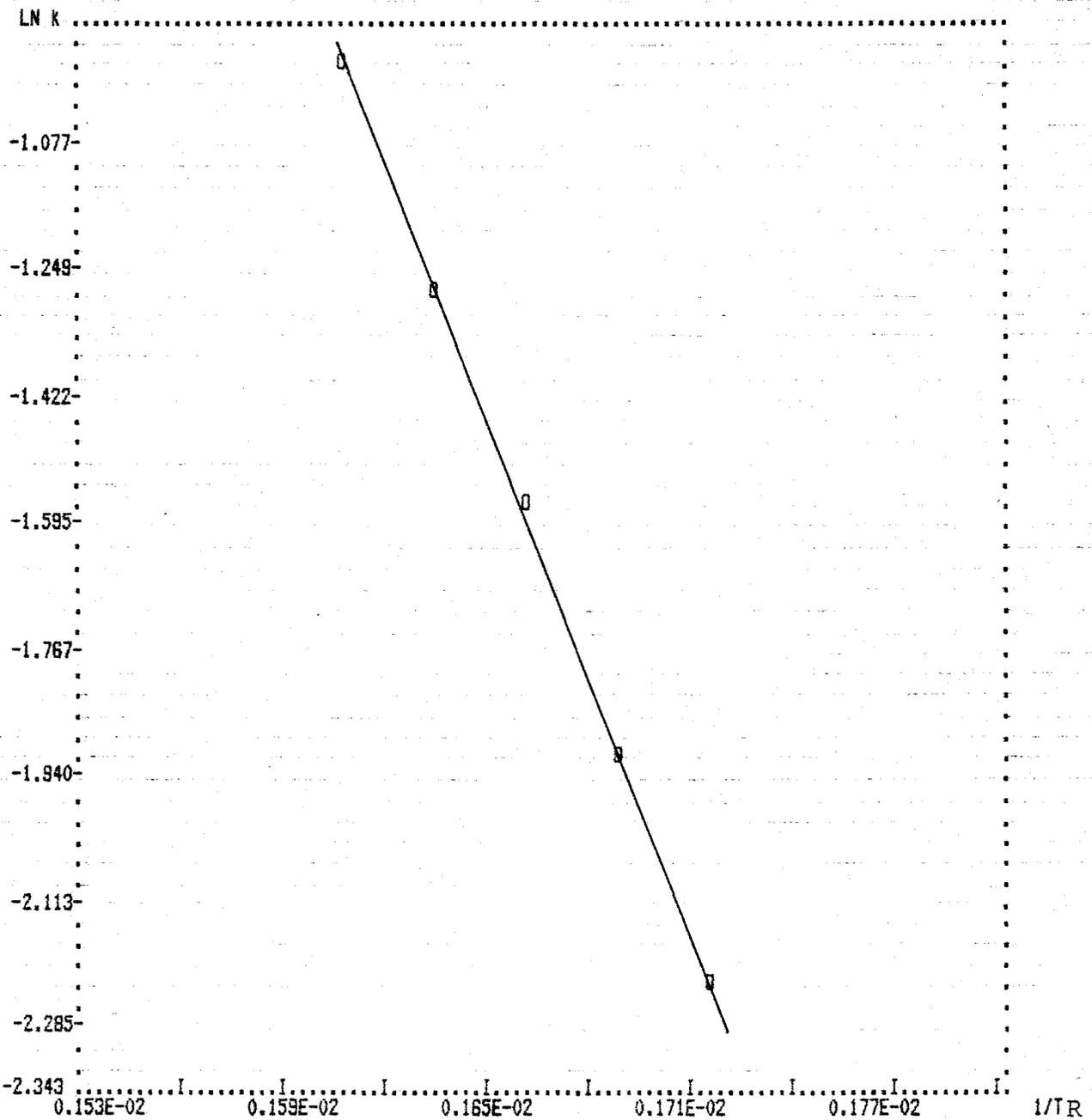


TERBUTANOL-AGUA D=66

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.10740D+00	-2.231	293.0	0.172D-02
0.14960D+00	-1.900	298.0	0.169D-02
0.20600D+00	-1.580	303.0	0.165D-02
0.28230D+00	-1.255	308.0	0.163D-02
0.38620D+00	-0.951	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.65 +/- 0.20 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    17.76 +/- 0.33 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999958 *
*
*****
    
```



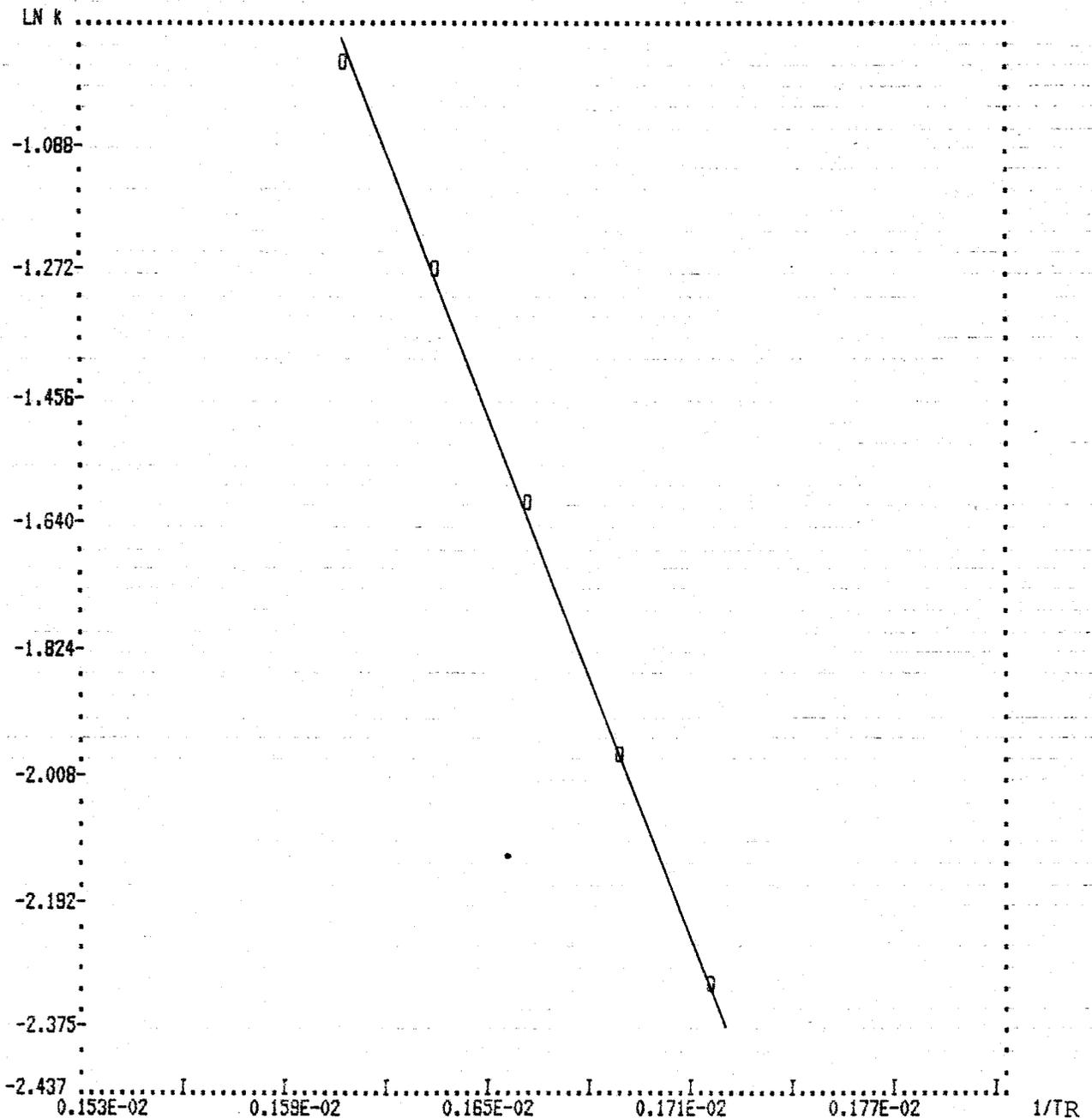
TERBUTANOL-AGUA D=64

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.98200D-01	-2.321	293.0	0.172D-02
0.13920D+00	-1.972	298.0	0.169D-02
0.19990D+00	-1.610	303.0	0.166D-02
0.27960D+00	-1.274	308.0	0.163D-02
0.38600D+00	-0.952	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.53 +/- 0.23 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     19.18 +/- 0.38 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999952 *
*
*****

```



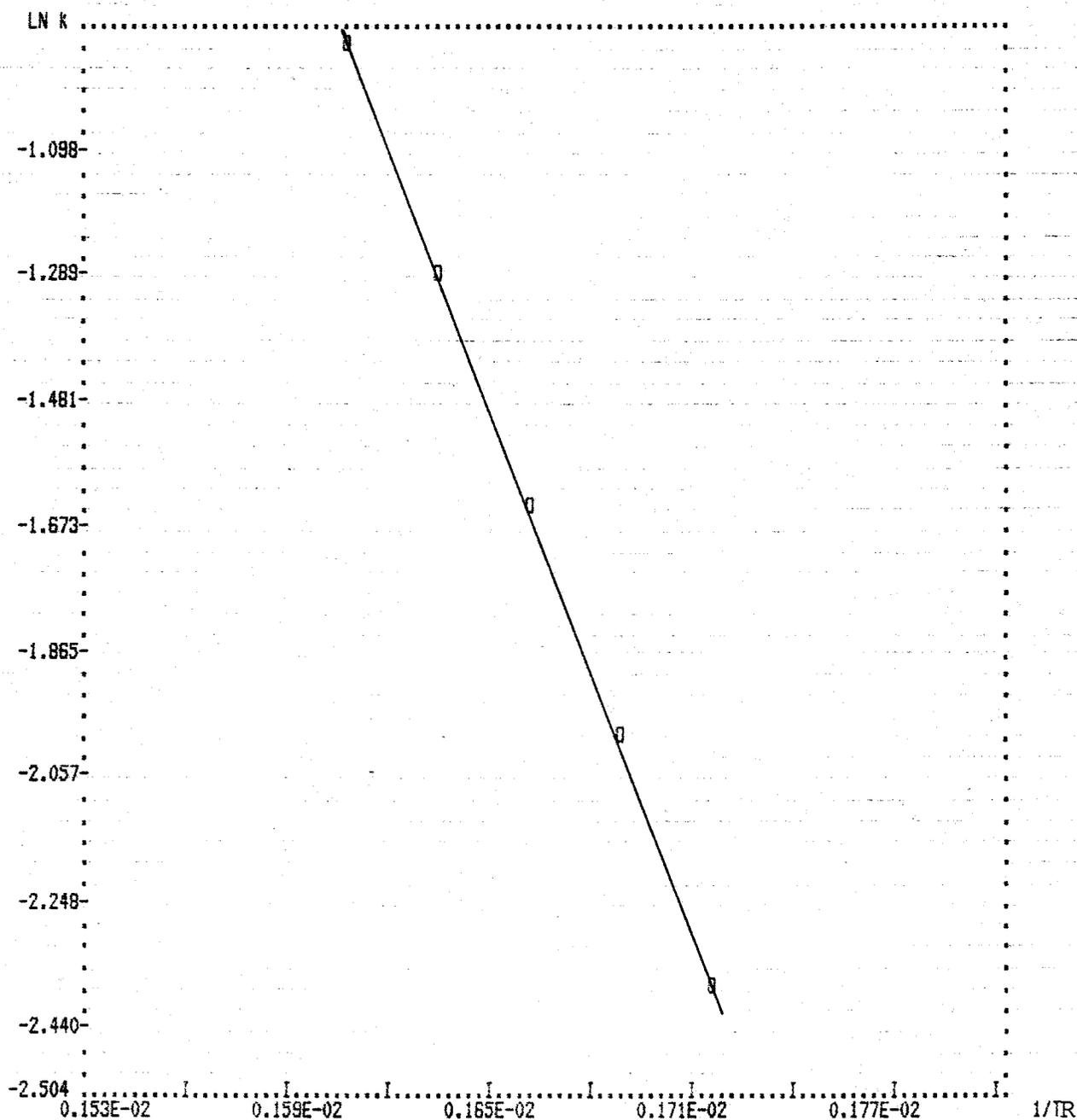
TERBUTANOL-AGUA D=60

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.92100D-01	-2.385	293.0	0.172D-02
0.13450D+00	-2.006	298.0	0.169D-02
0.19450D+00	-1.637	303.0	0.165D-02
0.27500D+00	-1.291	308.0	0.163D-02
0.38540D+00	-0.953	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      13.06 +/- 0.14 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    20.02 +/- 0.24 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999982 *
*
*****

```



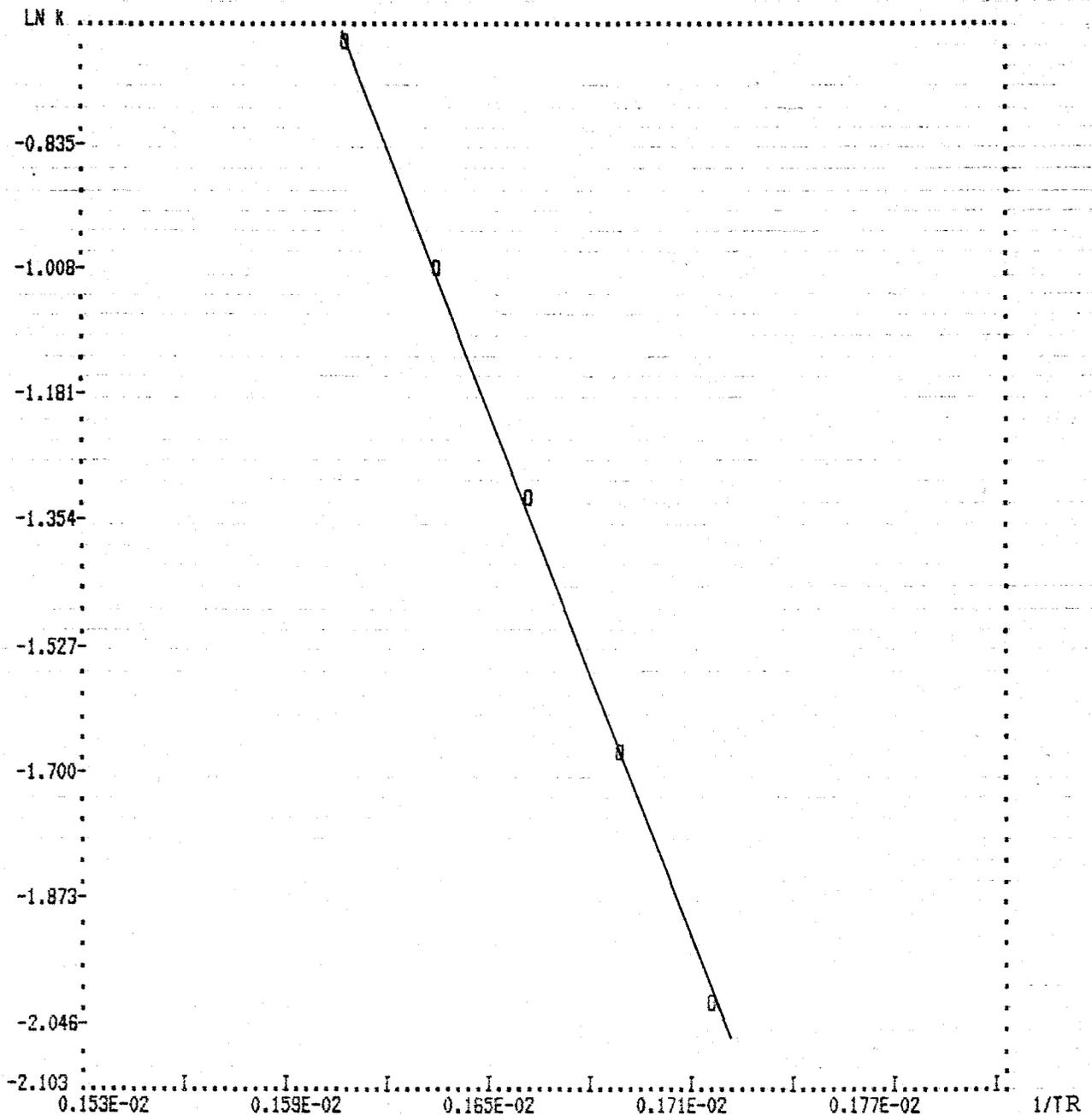
METANOL-AGUA D=76

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.13490D+00	-2.003	293.0	0.172D-02
0.19050D+00	-1.858	298.0	0.169D-02
0.26700D+00	-1.321	303.0	0.166D-02
0.36280D+00	-1.014	308.0	0.163D-02
0.49800D+00	-0.697	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.88 +/- 0.21 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA    18.39 +/- 0.35 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999954 *
*
*
*****

```



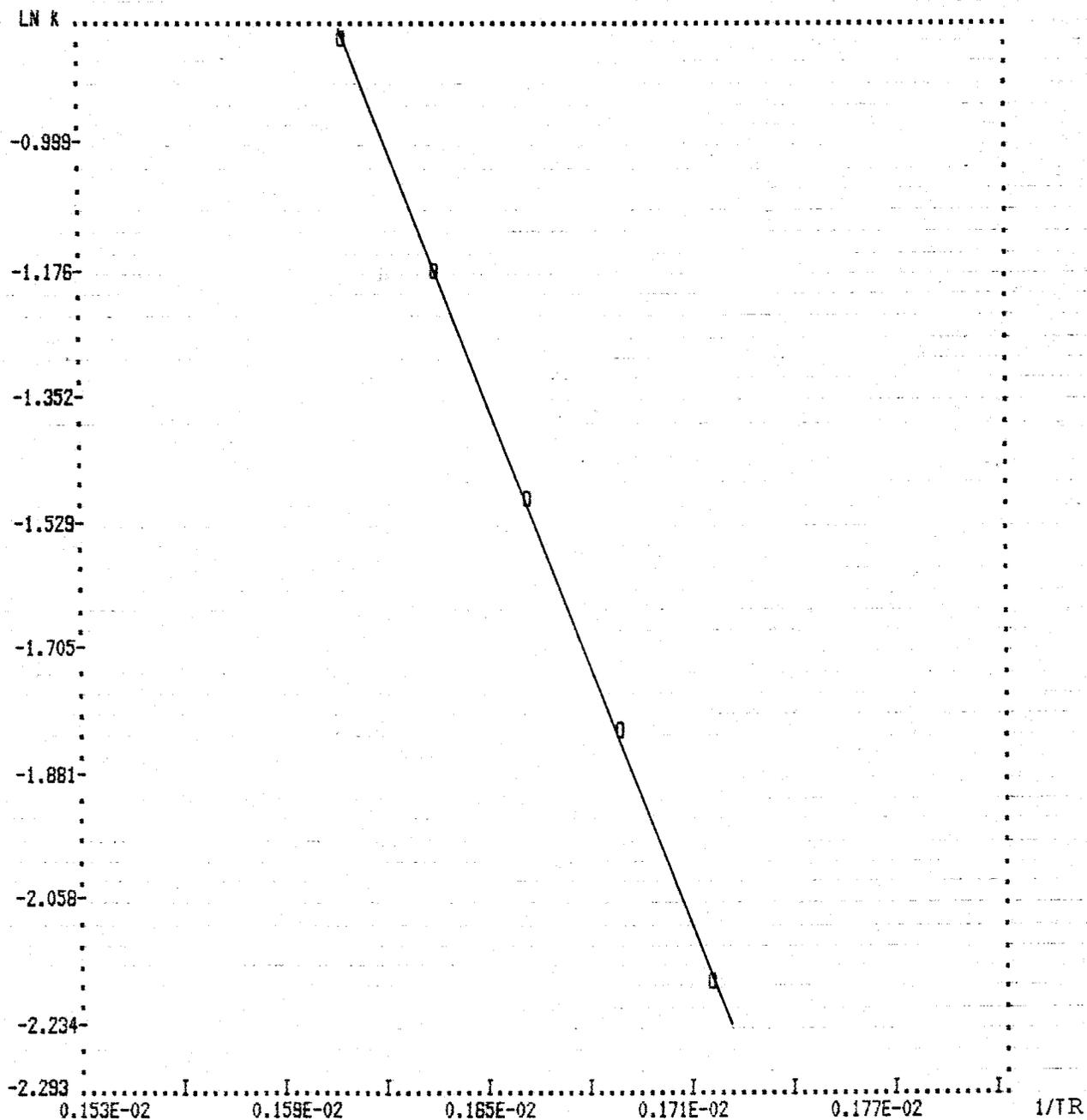
METANOL-AGUA D=74

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.11260D+00	-2.184	293.0	0.172D-02
0.15960D+00	-1.835	298.0	0.169D-02
0.22170D+00	-1.506	303.0	0.166D-02
0.30810D+00	-1.177	308.0	0.163D-02
0.42060D+00	-0.866	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.02 +/- 0.10 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.44 +/- 0.16 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999980 *
*
*****

```



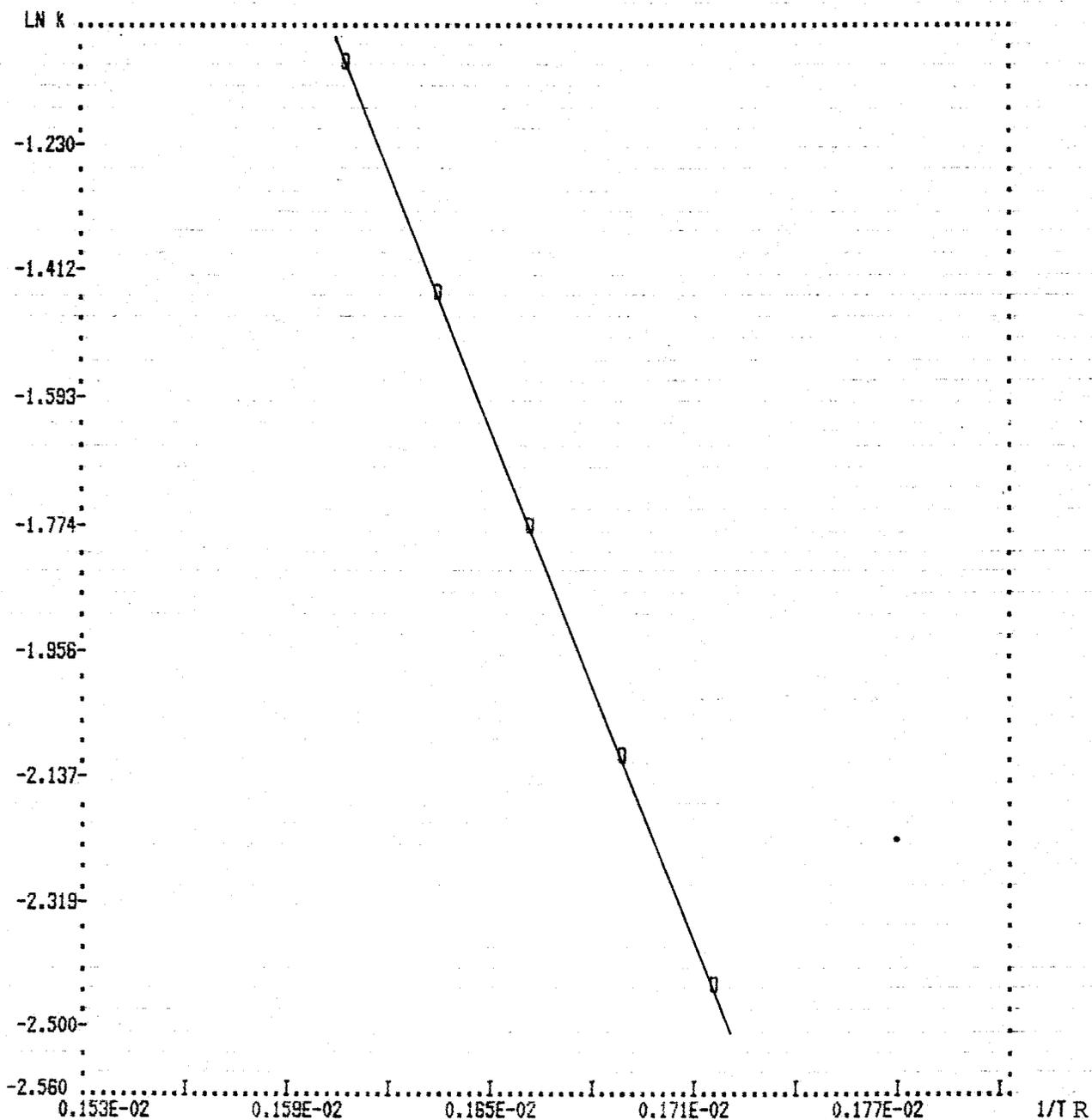
METANOL-AGUA D=70

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.87300D-01	-2.438	293.0	0.172D-02
0.12300D+00	-2.096	298.0	0.169D-02
0.17060D+00	-1.768	303.0	0.166D-02
0.23890D+00	-1.432	308.0	0.163D-02
0.33150D+00	-1.104	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.16 +/- 0.34 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.41 +/- 0.56 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999885 *
*
*
*****

```

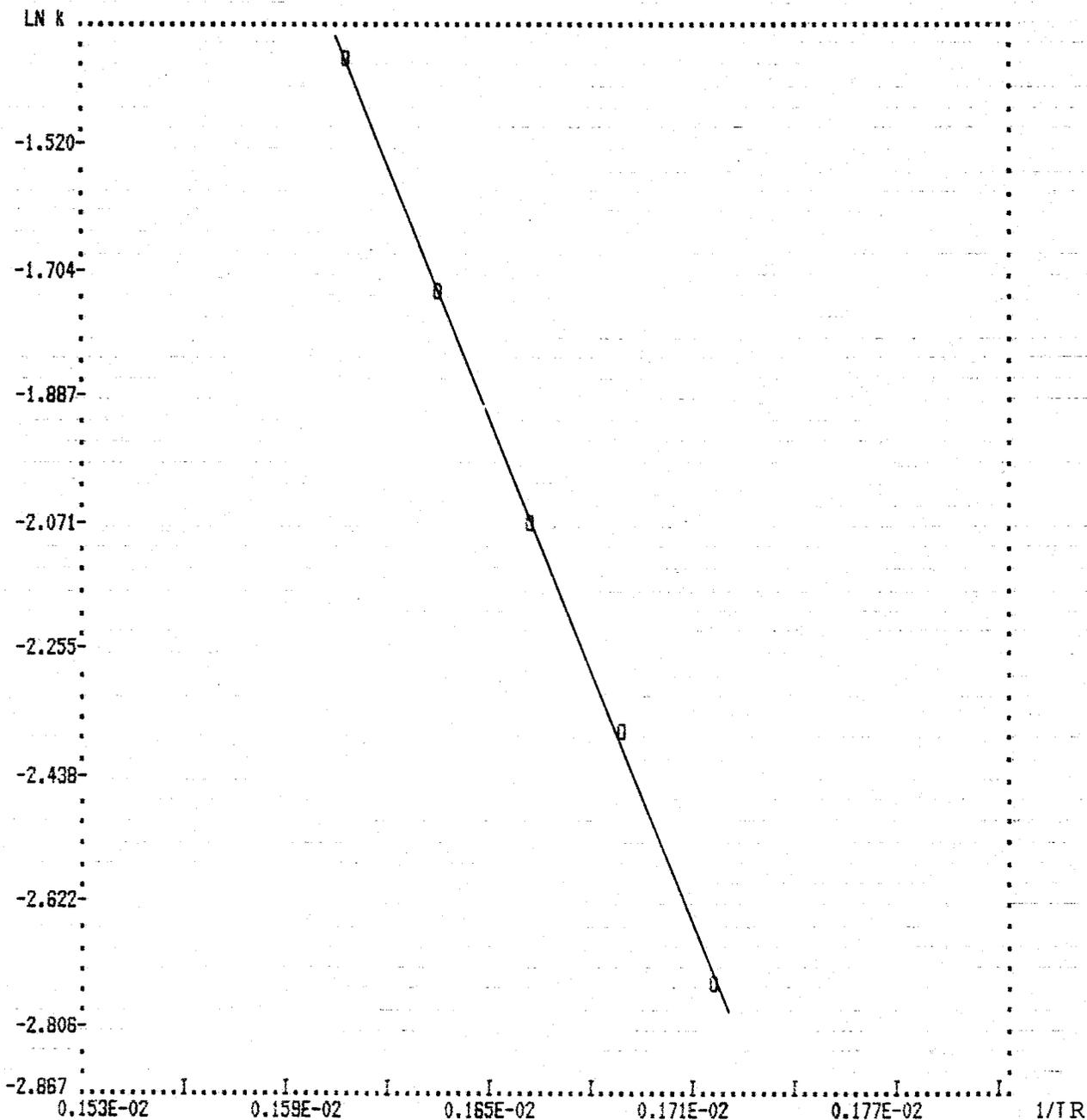


METANOL-AGUA D=66

K(/M min)	LN K	T(/K)	1/RT
0.65200D-01	-2.730	293.0	0.172D-02
0.91600D-01	-2.390	298.0	0.169D-02
0.12780D+00	-2.037	303.0	0.166D-02
0.17710D+00	-1.731	308.0	0.163D-02
0.24490D+00	-1.407	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.06 +/- 0.22 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA      17.96 +/- 0.36 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION    0.999952 *
*
*
*****
    
```



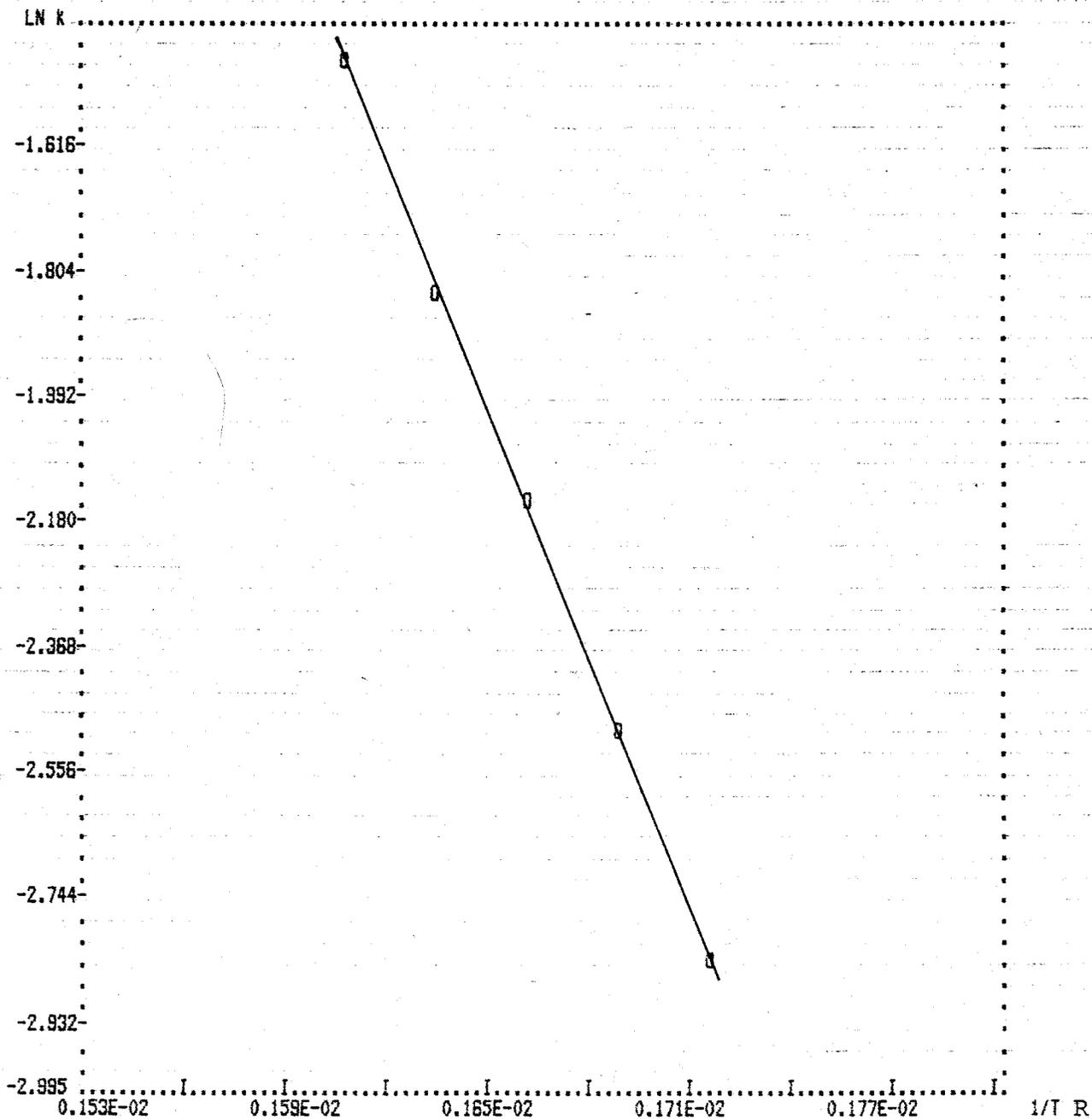
METANOL-AGUA D=64

K(/M min)	LN K	T(/K)	1/RT
0.57700D-01	-2.852	293.0	0.172D-02
0.82300D-01	-2.497	298.0	0.169D-02
0.11570D+00	-2.157	303.0	0.166D-02
0.15970D+00	-1.834	308.0	0.163D-02
0.22240D+00	-1.503	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.26 +/- 0.18 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.19 +/- 0.30 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999968 *
*
*****

```



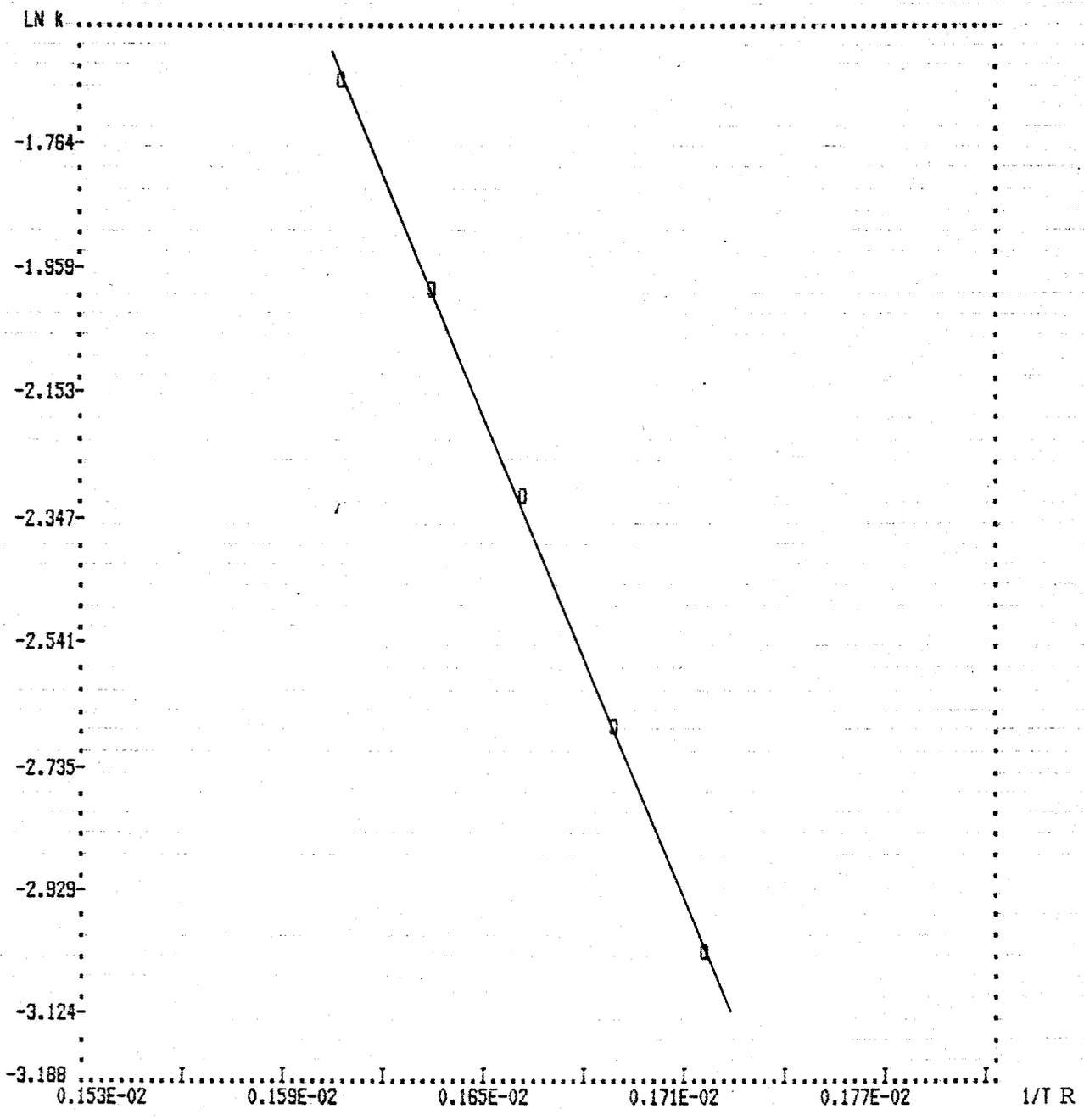
METANOL-AGUA D=60

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.48000D-01	-3.037	293.0	0.1720-02
0.69100D-01	-2.672	298.0	0.1690-02
0.97600D-01	-2.327	303.0	0.1660-02
0.13820D+00	-1.979	308.0	0.1630-02
0.19150D+00	-1.653	313.0	0.1610-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.63 +/- 0.12 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.63 +/- 0.20 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999986 *
*
*****

```



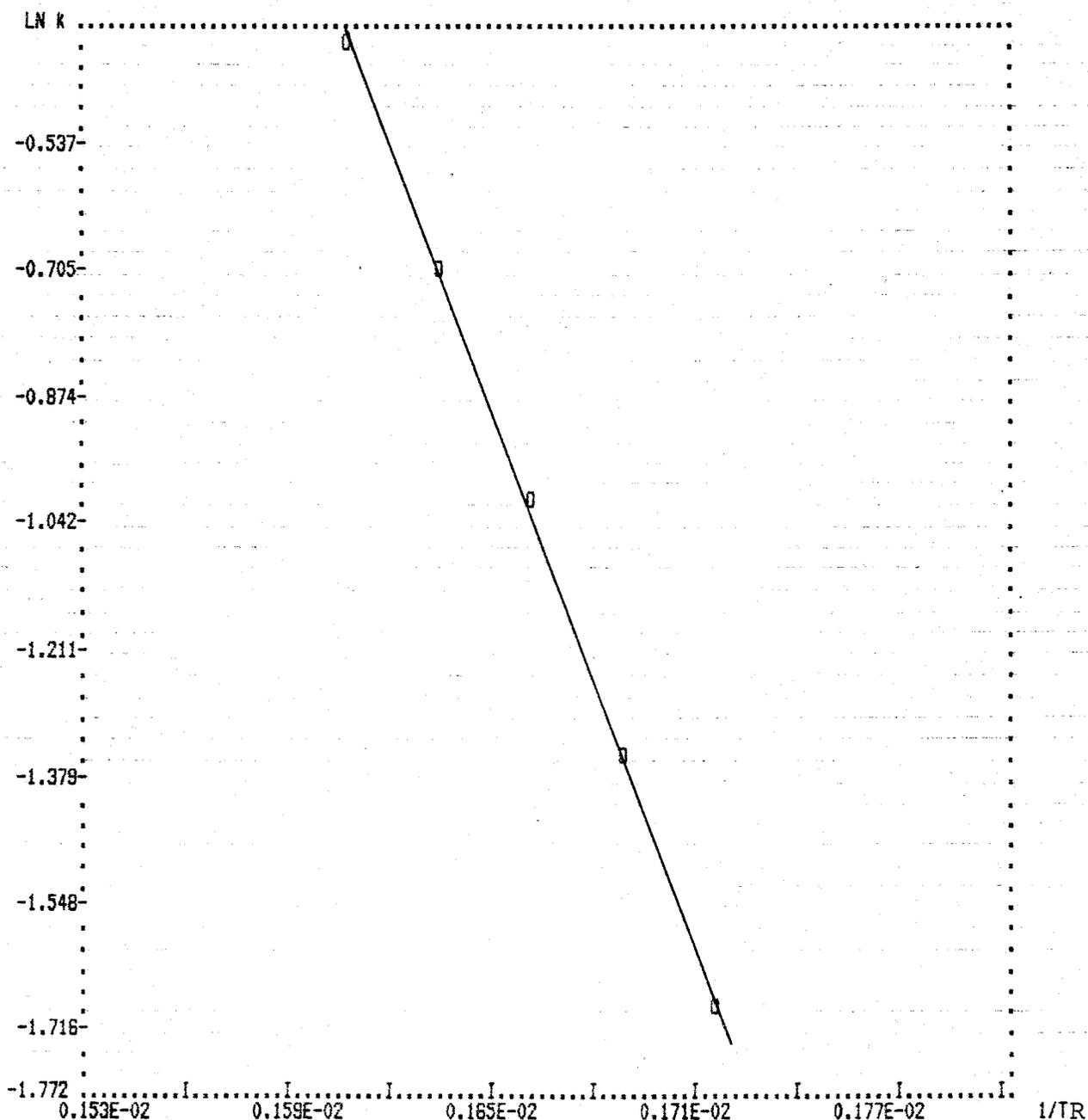
SACAROSA-AGUA D=76

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.18490D+00	-1.688	293.0	0.172D-02
0.25950D+00	-1.349	298.0	0.169D-02
0.36280D+00	-1.014	303.0	0.166D-02
0.49890D+00	-0.695	308.0	0.163D-02
0.67870D+00	-0.388	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.87 +/- 0.07 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.69 +/- 0.12 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999994 *
*
*
*****

```



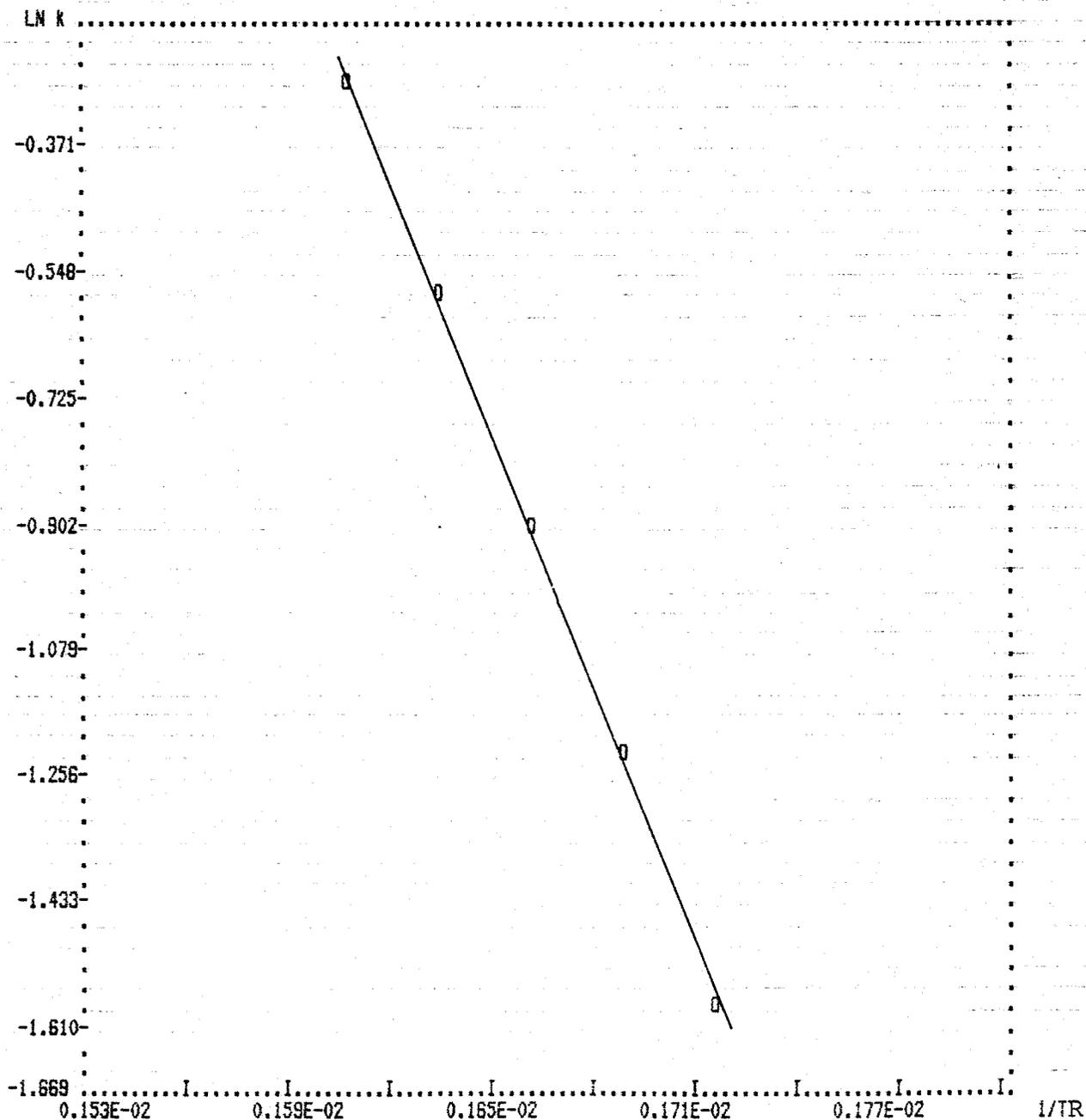
SACAROSA-AGUA D=74

K(/M min)	LN K	T(/K)	1/RT
0.20400D+00	-1.590	293.0	0.172D-02
0.29000D+00	-1.238	298.0	0.169D-02
0.40100D+00	-0.914	303.0	0.166D-02
0.55600D+00	-0.587	308.0	0.163D-02
0.76100D+00	-0.273	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.98 +/- 0.15 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.97 +/- 0.25 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999977 *
*
*
*****

```

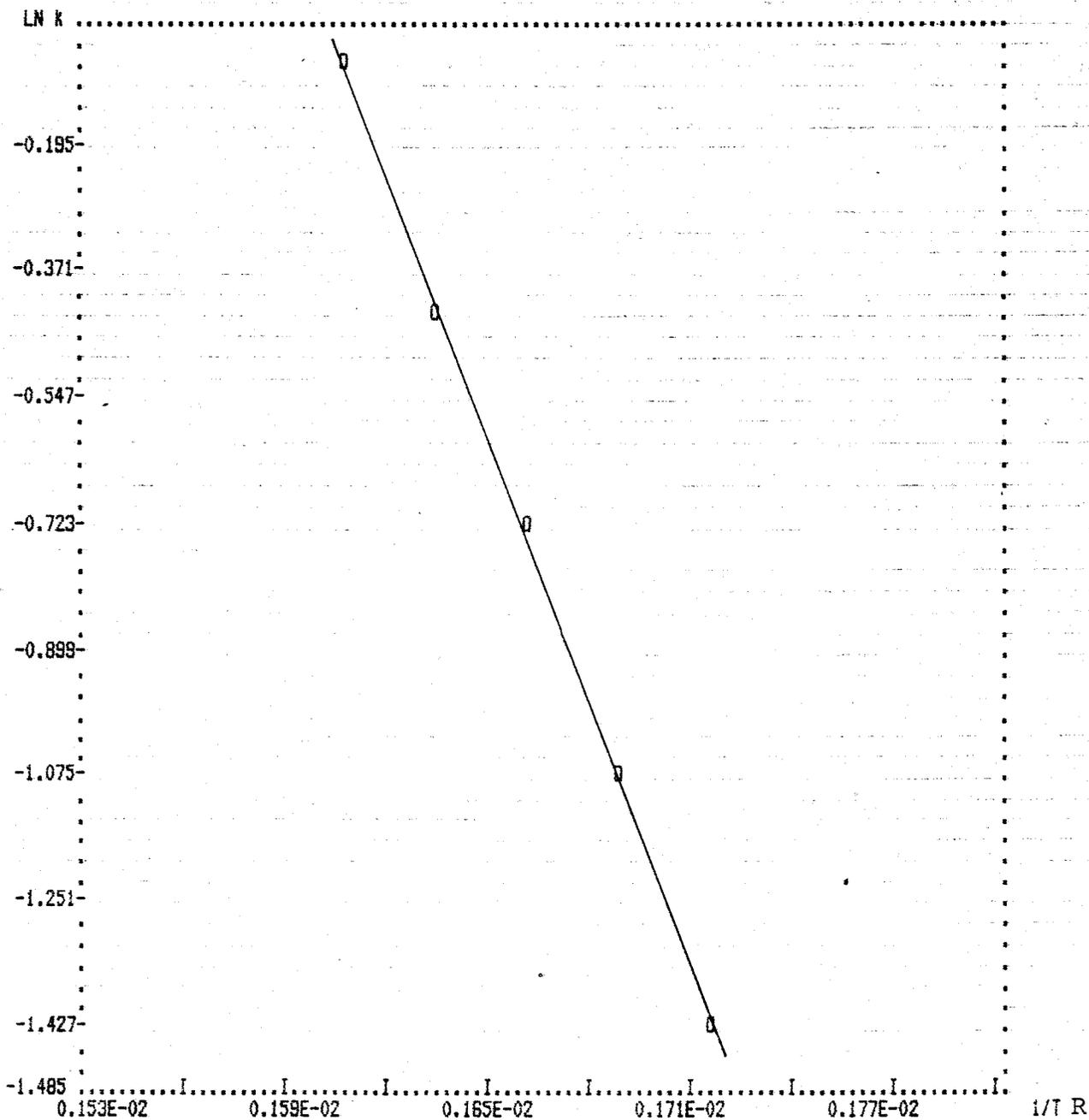


SACAROSA-AGUA D=70

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.24300D+00	-1.415	293.0	0.172D-02
0.34500D+00	-1.064	298.0	0.165D-02
0.47900D+00	-0.736	303.0	0.166D-02
0.65800D+00	-0.419	308.0	0.163D-02
0.91400D+00	-0.090	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.02 +/- 0.25 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     19.21 +/- 0.42 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999936 *
*
*****
    
```

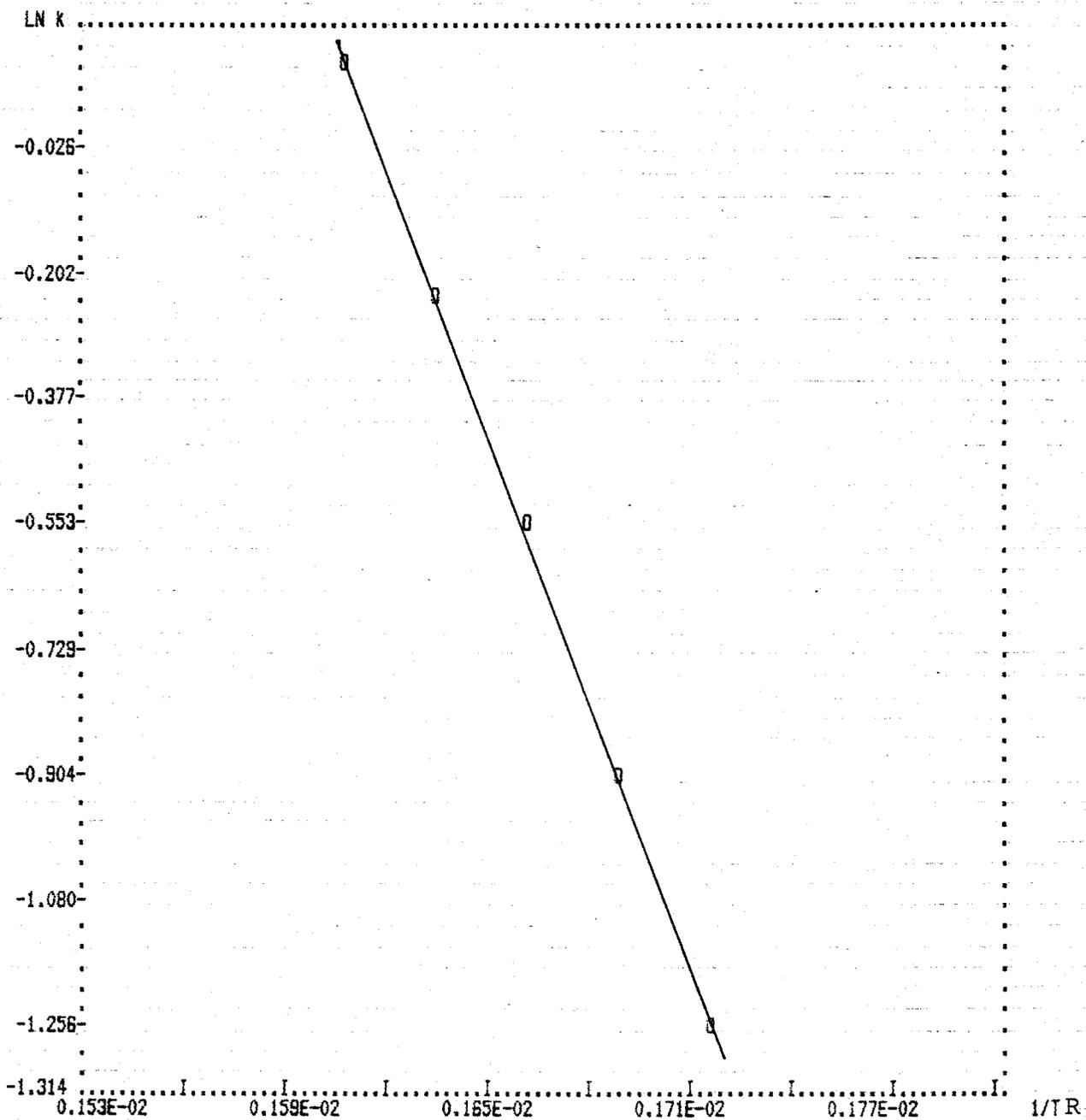


SACAROSA-AGUA D=66

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.28600D+00	-1.252	293.0	0.172D-02
0.40900D+00	-0.894	298.0	0.169D-02
0.57400D+00	-0.555	303.0	0.166D-02
0.79600D+00	-0.228	308.0	0.163D-02
0.10910D+01	0.087	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.20 +/- 0.12 *
*
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     19.69 +/- 0.20 *
*
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999986 *
*
*
*****
    
```



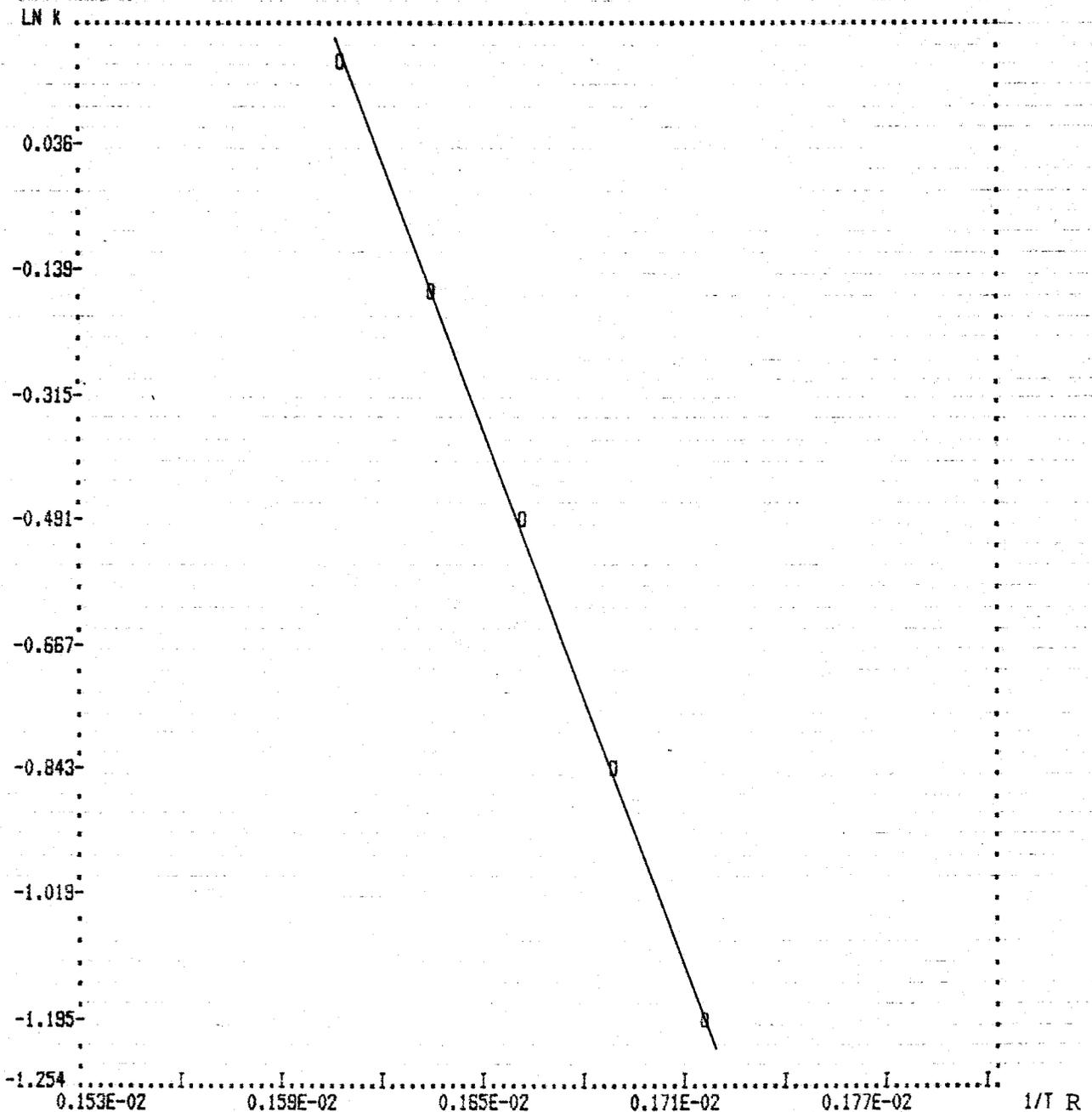
SACAROSA-AGUA D=64

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.30300D+00	-1.194	293.0	0.172D-02
0.43300D+00	-0.837	298.0	0.169D-02
0.60700D+00	-0.499	303.0	0.166D-02
0.84300D+00	-0.171	308.0	0.163D-02
0.11650D+01	0.153	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.26 +/- 0.09 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     19.84 +/- 0.15 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999992 *
*
*****

```



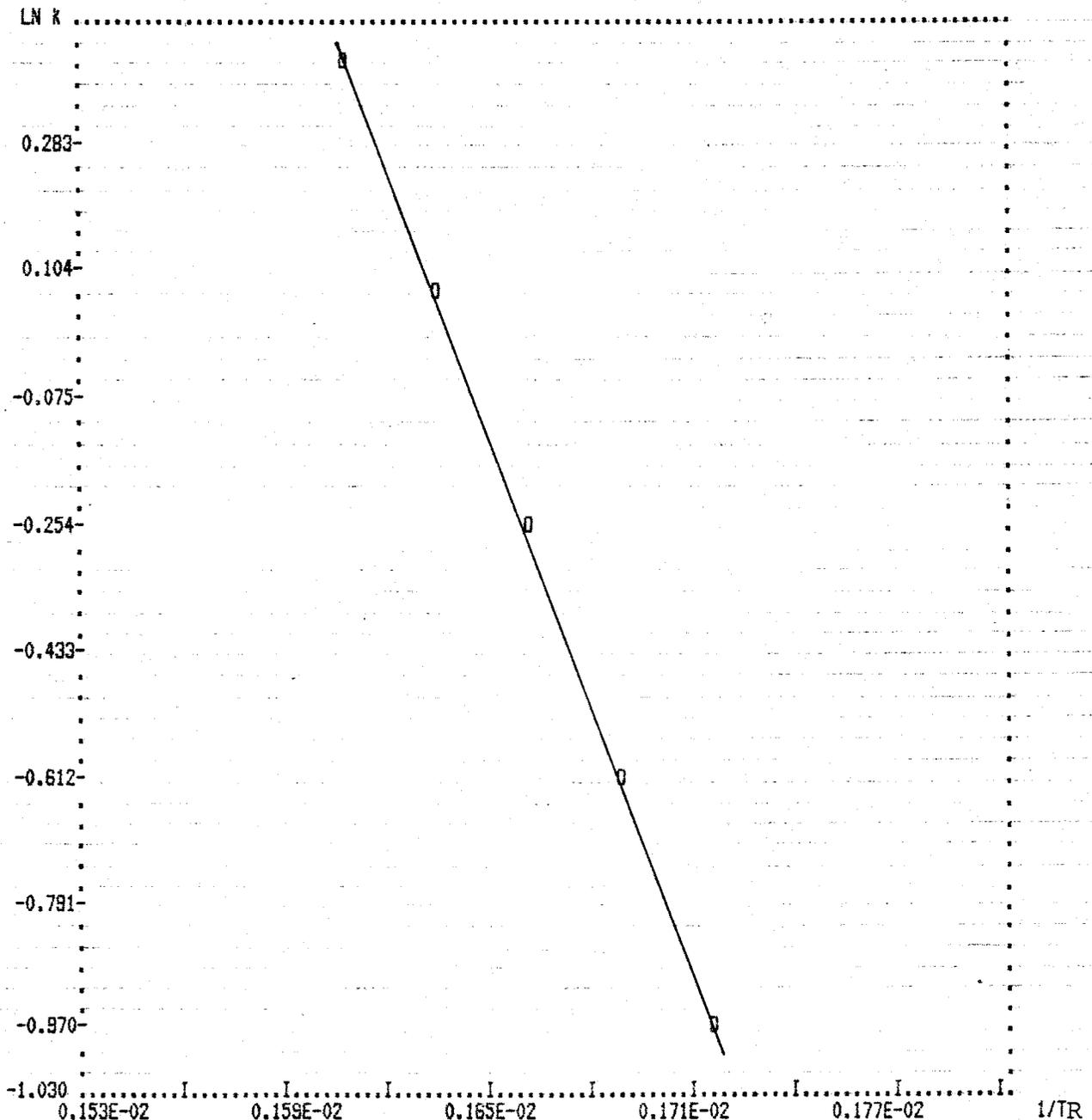
SACAROSA-AGUA D=60

k(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.37500D+00	-0.981	293.0	0.172D-02
0.54100D+00	-0.614	298.0	0.169D-02
0.77900D+00	-0.250	303.0	0.156D-02
0.10860D+01	0.083	308.0	0.153D-02
0.15120D+01	0.413	313.0	0.161D-02

```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      12.72 +/- 0.20
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA      20.85 +/- 0.34
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999962
*
*****

```



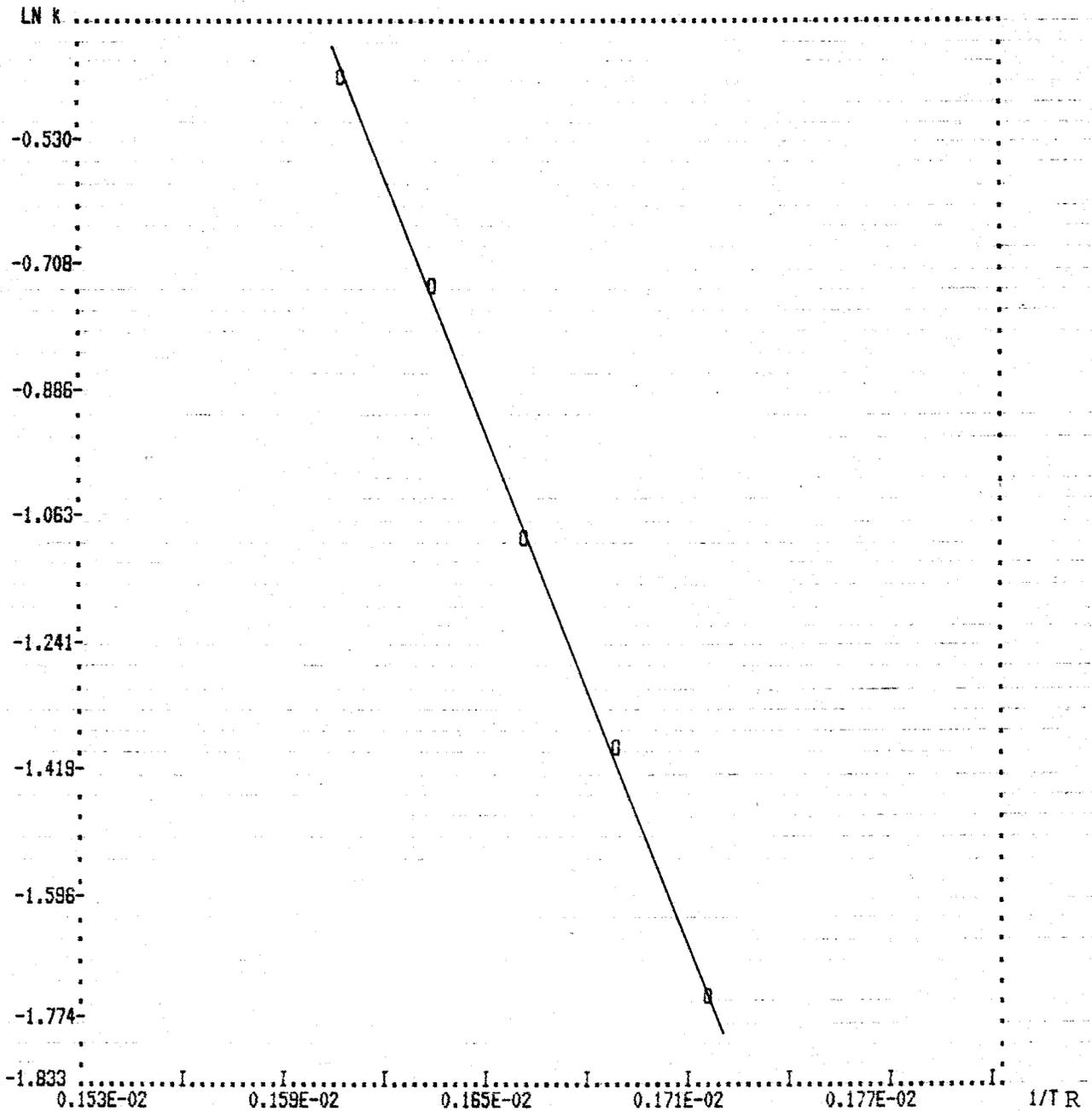
AGUA D=78.5

K(/M min)	LN k	T(/K)	1/RT
0.17450D+00	-1.746	293.0	0.172D-02
0.24700D+00	-1.398	298.0	0.169D-02
0.33840D+00	-1.084	303.0	0.166D-02
0.47170D+00	-0.751	308.0	0.163D-02
0.64400D+00	-0.440	313.0	0.161D-02

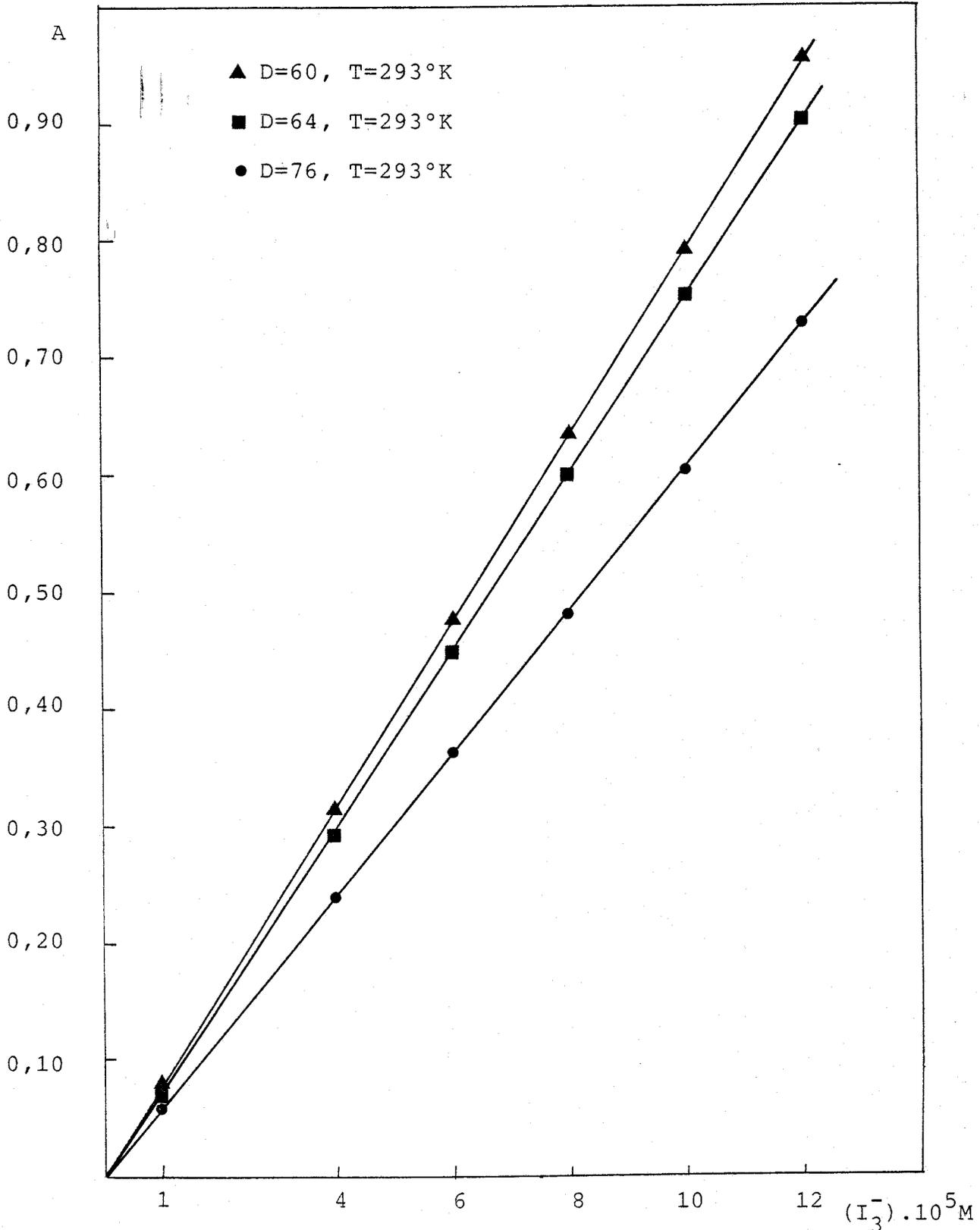
```

*****
*
* E.ACTIVACION(Kcal/mol)      11.89 +/- 0.26 *
*
*****
*
* LN FACTOR DE FRECUENCIA     18.85 +/- 0.43 *
*
*****
*
* COEFICIENTE DE CORRELACION  0.999929 *
*
*****

```

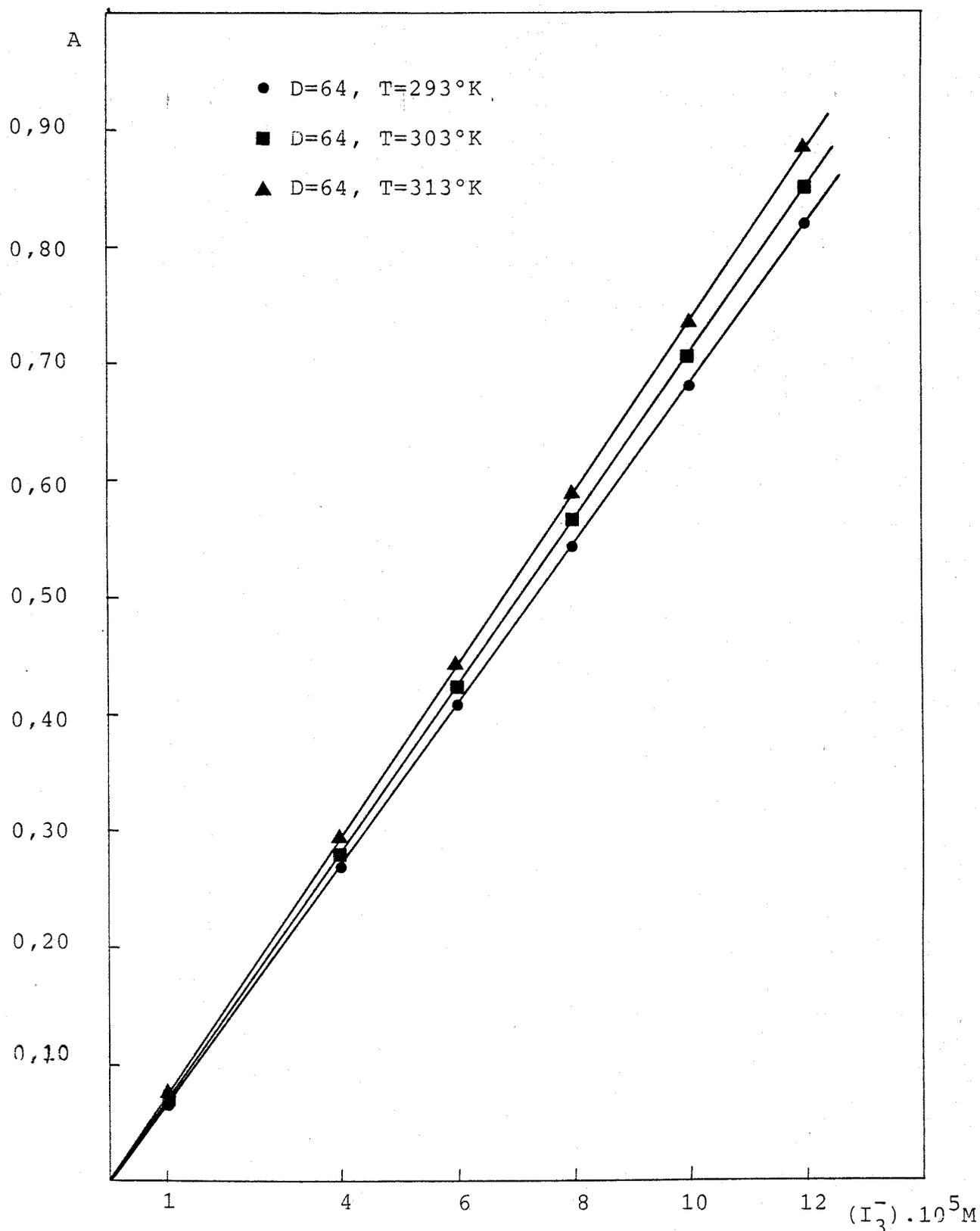


-Fig.1-



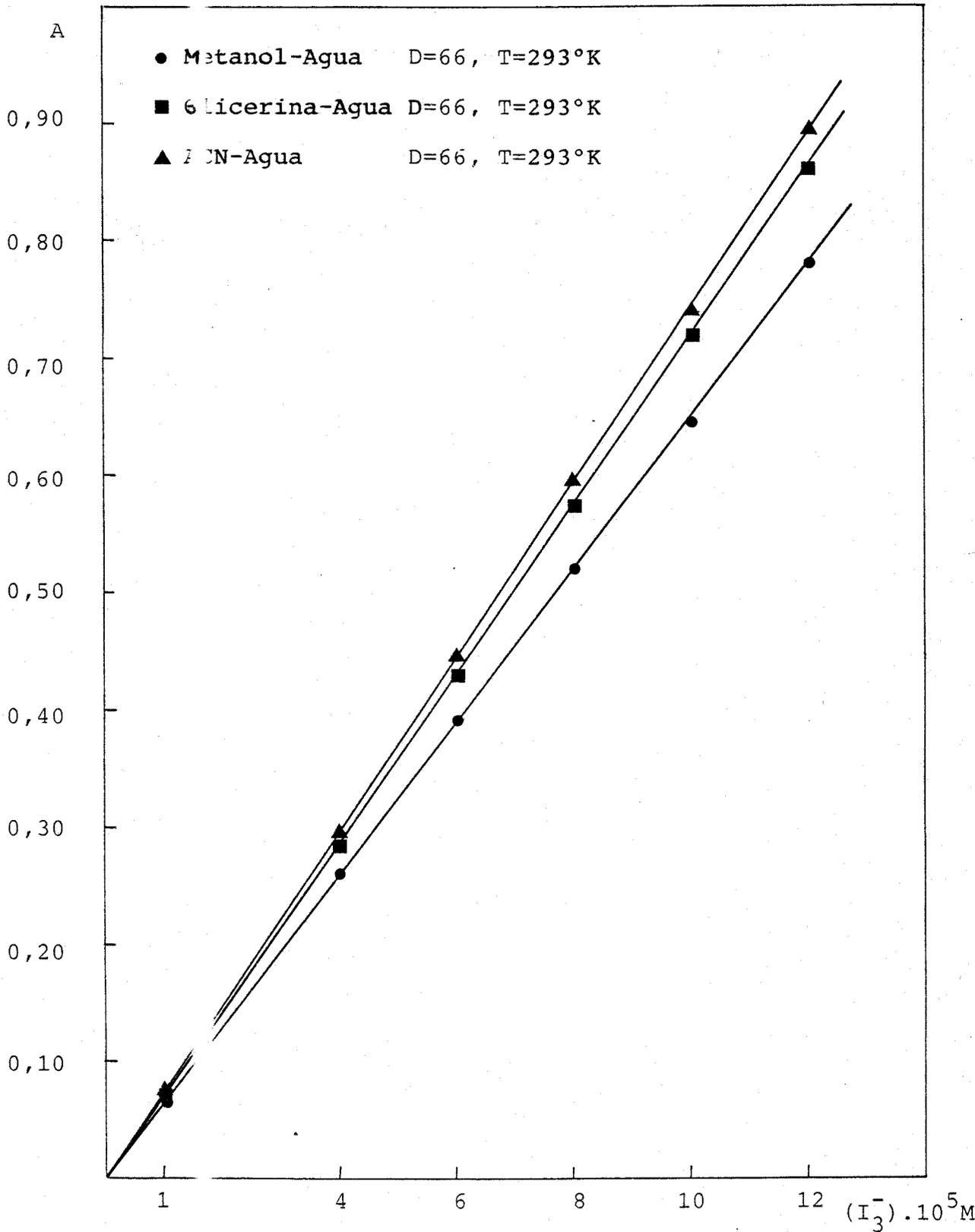
Variación de la Absorbancia con la concentración de I_3^- en ACN-agua a la misma temperatura y tres constantes dieléctricas diferentes.

-Fig. 2-



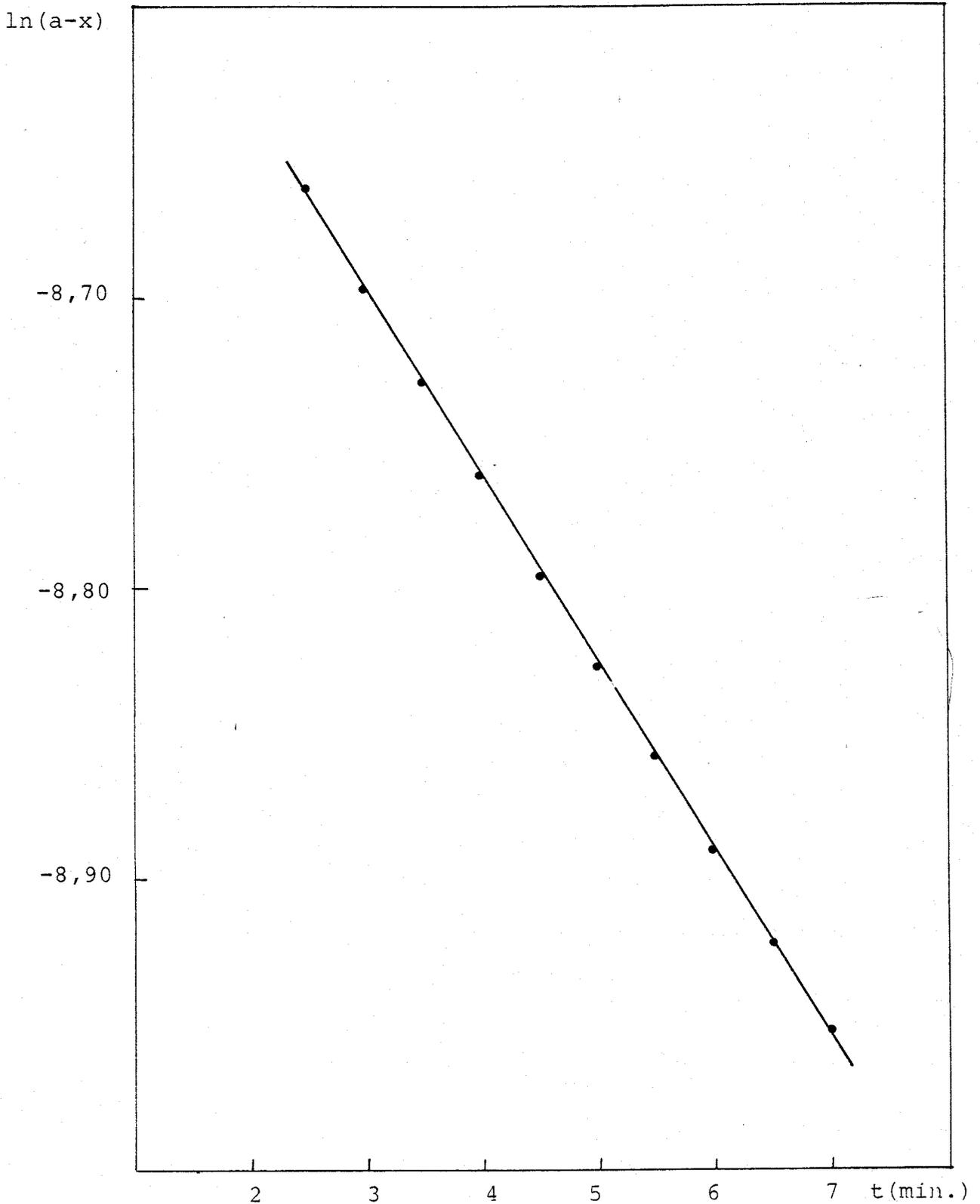
Variación de la Absorbancia con la concentración de I_3^- en terbutanol-agua a la misma constante dieléctrica y tres temperaturas diferentes.

-Fig. 3-



Variación de la Absorbancia con la concentración de I_3^- a temperatura y constante dieléctrica constante en tres --

-Fig.4-



Variación de $\ln(a-x)$ frente al tiempo en la mezcla saca-rosa-agua a $D=70$ y $T=308^{\circ}\text{K}$.

3.2.- MEDIDAS DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD

El procedimiento más usual para determinar viscosidades, consiste en obtener la viscosidad relativa a la de una sustancia de referencia, a temperatura fija, usando la expresión:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{t}{t_0}$$

siendo: η , ρ y t la viscosidad, densidad y tiempo de flujo respectivamente del líquido problema y η_0 , ρ_0 y t_0 la viscosidad, densidad y tiempo de flujo para el líquido de referencia, en nuestro caso el agua.

Las medidas del tiempo de flujo se llevaron

a cabo en un viscosímetro de Ostwald para líquidos transparentes. Cada experiencia se realizó dos veces y en dos viscosímetros diferentes.

Las densidades se determinaron picnométricamente. Cada medida se hizo asimismo dos veces y en picnómetros distintos.

Tanto las determinaciones de viscosidades - como las de densidades se realizaron a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ y las constantes dieléctricas macroscópicas de las mezclas fueron $D=76$.

En la tabla adjunta, se incluyen los datos de viscosidad y densidad para las distintas mezclas. Estos datos serán necesarios posteriormente para la interpretación de las medidas de conductancia.

TABLA III

<u>Disolvente</u>	<u>D_{25°C}</u>	<u>ρ (gr/cc)</u>	<u>η (centipois)</u>
agua-metanol	76,0	0,9867	1,0786
agua-acetonitrilo	76,0	0,9872	0,9627
agua-sacarosa	76,0	1,0398	1,2120
agua-terbutanol	76,0	0,9899	1,1838
agua-glicerina	76,0	1,0227	1,1592
agua	78,5	0,9971	0,8903

Los valores de viscosidad y densidad del agua y la mezcla glicerina-agua, a 25°C, han sido tomados de la bibliografía, (40).

3.3.- MEDIDAS DE CONDUCTANCIA

3.3.1.- TECNICA

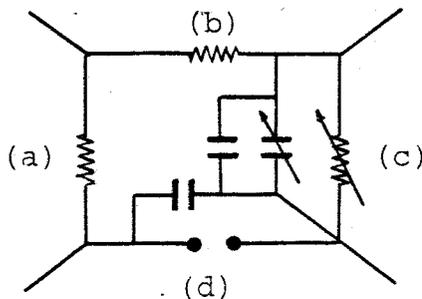
Las medidas se han llevado a cabo en un --
puente de conductancias Beckman, modelo RC-18A. Dicho puente --
consta esencialmente, de un generador de corriente alterna, un
amplificador, un osciloscopio, un dispositivo de tierra de Wag-
ner y un puente de Wheastone.

Este modelo está diseñado para medir con--
ductancias en micromhos y resistencias en ohms. Los valores, --
tanto de resistencia como de conductancia, se leen directamente
a partir de una resistencia variable que está dividida en seis

mandos, desde diez mil hasta décimas de ohms, a su vez, cada mando consta de diez posiciones.

Con el fin de facilitar la operación de balance, este modelo consta también de tres mandos para ajustar la capacidad de la célula, dos de ellos representan dos condensadores de variación continua de diez a cien picofaradios cada uno, y el otro representa a un condensador de cien picofaradios divididos en diez posiciones. Así mismo, tiene también un dispositivo para acoplar una capacidad externa en el caso de que fuera necesario.

Cuando medimos resistencias, el esquema básico que representa el puente es el siguiente:



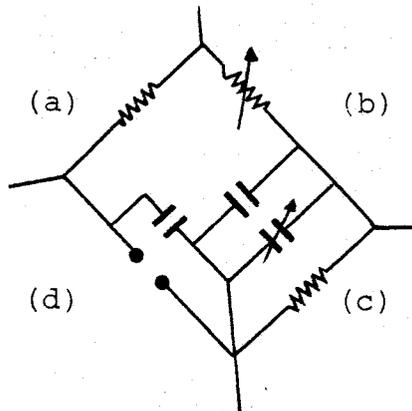
en el que representamos dos resistencias fijas de un $K\Omega$ cada una en las ramas (a) y (b); en la rama (c), se encuentra la resistencia variable y en paralelo con ella dos condensadores, uno de ajuste continuo y el otro variable; en la rama (d), representamos la célula de medida y en paralelo a ella, el otro condensador de ajuste continuo.

De este modo, cuando el puente está en equilibrio, en el osciloscopio aparece una línea horizontal, y se cumple que:

$$1 \text{ K}\Omega \cdot R_{\text{leída}} = R_{\text{célula}} \cdot 1 \text{ K}\Omega$$

es decir, la resistencia leída es igual a la resistencia de la célula.

Si medimos conductancias el esquema que presenta el puente es:



en el que, la resistencia variable está en posición opuesta a la célula de medida, en vez de en posición adyacente como anteriormente. En esta situación, en el equilibrio tenemos que:

$$R_{\text{leída}} \cdot R_{\text{célula}} = 10\text{K}\Omega \cdot 1 \text{ K}\Omega$$

$$R_{\text{leída}} = \frac{10.000 \times 1.000}{R_{\text{célula}}} = \frac{10^7}{R_{\text{célula}}}$$

$$0,1 R_{\text{leída}} = \frac{10^6}{R_{\text{célula}}} = \text{conductancia en } \mu\Omega^{-1}$$

La temperatura en estas experiencias fue

controlada con un termómetro Beckman, con la precisión de $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Para ello utilizamos un ultratermostato modelo Heto Denmarck. El baño con la célula se aisló convenientemente del exterior con celulosa Porexpan. Además, en el baño se usó aceite de transformador en vez de agua con el fin de eliminar corrientes parásitas que pudieran afectar la precisión de la medida.

La célula empleada fue modelo Beckman, de constante aproximadamente $0,50\text{cm}^{-1}$. Dicha célula, antes de utilizarla, fue primero platinada y después calibrada con una disolución patrón de KCl 0,010 D (0,01 mol por Kg de disolución), resultando ser la constante de $0,491\text{cm}^{-1}$. Esta operación de calibrado fue repetida en días sucesivos durante la realización de las experiencias, permaneciendo constante en un $\pm 0,005\%$.

El agua empleada para la preparación de las disoluciones era de resistencia superior a $5\text{M}\Omega$. Para su obtención se destiló con permanganato potásico para eliminar la materia orgánica, y después, se pasó por una resina cambiadora de aniones Fluka I.R.A. 400, y otra de cationes Fluka I.R. 120 que iban mezcladas en la columna. Posteriormente el agua se almacenó en un bidón provisto de un dispositivo de cierre con cal baritada.

Una vez introducida la disolución a medir dentro de la célula, se hizo pasar nitrógeno saturado de vapor del disolvente durante veinte minutos, con el fin de eliminar el anhídrido carbónico que pudiera estar disuelto, y se mantuvo dicha célula durante al menos treinta minutos en el baño de aceite antes de realizar la medida.

Para la obtención de las medidas, hemos utilizado el puente como medidor de resistencias. En la tabla IV se incluyen los valores de conductancias equivalentes (cada valor es la media de al menos tres resultados experimentales) y el valor límite para cada mezcla ensayada, que se obtiene por extrapolación de las conductancias equivalentes medias frente a la raíz cuadrada de la concentración en eq./l. Asimismo, en las figuras 5 y 6 se muestran, a modo de ejemplo, dos de las representaciones antes mencionadas.

TABLA IV

Valores de conductancias equivalentes, conductancia equivalente límite, constantes de disociación y constantes de asociación del par KS_2O_8^- en acetonitrilo-agua D=76 a 298°k.

<u>C(M) . 10⁴</u>	<u>$\Lambda_e (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})$</u>	<u>$K_d (\text{mol/l})$</u>	<u>$K_a (\text{mol/l})^{-1}$</u>
4,00	143,75	$13 \cdot 10^{-2}$	7,7
6,00	142,35	$13 \cdot 10^{-2}$	7,7
8,00	141,10	$12 \cdot 10^{-2}$	8,3
9,00	140,69	$14 \cdot 10^{-2}$	7,1
10,00	140,27	$15 \cdot 10^{-2}$	6,7

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})_{\text{exp}} = 149,79 \quad *$$

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})_{\text{cal}} = 149,46$$

TABLA IV (CONTINUACION)

Valores de conductancias equivalentes, conductancia equivalente límite, constantes de disociación y constantes de asociación del par KS_2O_8^- en glicerina-agua, D=76 a 298°K.

<u>C (M) . 10⁴</u>	<u>$\Lambda_e (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})$</u>	<u>$K_d (\text{mol/l})$</u>	<u>$K_a (\text{mol/l})^{-1}$</u>
4,00	138,24	$24,5 \cdot 10^{-3}$	40,8
6,00	136,34	$25,1 \cdot 10^{-3}$	39,8
8,00	134,53	$24,3 \cdot 10^{-3}$	41,2
9,00	133,75	$24,4 \cdot 10^{-3}$	41,0
10,00	133,03	$24,6 \cdot 10^{-3}$	40,7

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})_{\text{exp}} = 147,33$$

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})_{\text{cal}} = 145,18$$

TABLA IV (CONTINUACION)

Valores de conductancias equivalentes, conductancia equivalente límite, constantes de disociación y constantes de asociación del par $\text{KS}_2\text{O}_8^=$ en terbutanol-agua, D=76 a 298°k.

$C(M) \cdot 10^4$	$\Lambda_e (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})$	$K_d (\text{mol/l})$	$K_a (\text{mol/l})^{-1}$
4,00	166,31	$9,2 \cdot 10^{-3}$	109
6,00	162,45	$9,1 \cdot 10^{-3}$	110
8,00	159,49	$9,4 \cdot 10^{-3}$	107
9,00	157,85	$9,2 \cdot 10^{-3}$	108
10,00	156,35	$9,1 \cdot 10^{-3}$	110

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{exp}} = 183,29$$

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{cal}} = 178,38$$

TABLA IV (CONTINUACION)

Valores de conductancias equivalentes, conductancia equivalente límite, constantes de disociación y constantes de asociación del par KS_2O_8^- en etanol-agua D=76 a 298°K.

<u>C(M) . 10⁴</u>	<u>$\Lambda_e (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})$</u>	<u>$K_d (\text{mol/l})$</u>	<u>$K_a (\text{mol/l})^{-1}$</u>
4,00	136,06	$4,9 \cdot 10^{-2}$	20
6,00	134,33	$4,4 \cdot 10^{-2}$	23
8,00	133,07	$4,6 \cdot 10^{-2}$	22
9,00	132,58	$4,9 \cdot 10^{-2}$	20
10,00	132,20	$5,4 \cdot 10^{-2}$	19

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{exp}} = 142,66$$

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{cal}} = 142,00$$

TABLA IV (CONTINUACION)

Valores de conductancias equivalentes, conductancias equivalente límite, constantes de disociación y constantes de asociación del par KS_2O_8^- en metanol-agua D=76 a 298°K.

<u>C (M) . 10⁴</u>	<u>$\Lambda_e (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})$</u>	<u>$K_d (\text{mol/l})$</u>	<u>$K_a (\text{mol/l})^{-1}$</u>
4,00	135,43	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^1$
6,00	132,60	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^1$
8,00	129,84	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^1$
9,00	128,41	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^1$
10,00	127,37	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^1$

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{exp}} = 149,60$$

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{cal}} = 145,40$$

TABLA IV (CONTINUACION)

Valores de conductancias equivalentes, conductancia equivalente límite, constantes de disociación y constantes de asociación del par KS_2O_8^- en sacarosa-agua D=76 a 298°K.

<u>C(M) . 10⁴</u>	<u>$\Lambda_e (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})$</u>	<u>$K_d (\text{mol/l})$</u>	<u>$K_a (\text{mol/l})^{-1}$</u>
4,00	123,79	$2,7 \cdot 10^{-2}$	37
6,00	121,76	$2,4 \cdot 10^{-2}$	42
8,00	120,56	$2,7 \cdot 10^{-2}$	37
9,00	119,95	$2,8 \cdot 10^{-2}$	36
10,00	119,15	$2,7 \cdot 10^{-2}$	37

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})_{\text{exp}} = 131,43$$

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1})_{\text{cal}} = 130,01$$

TABLA IV (CONTINUACION)

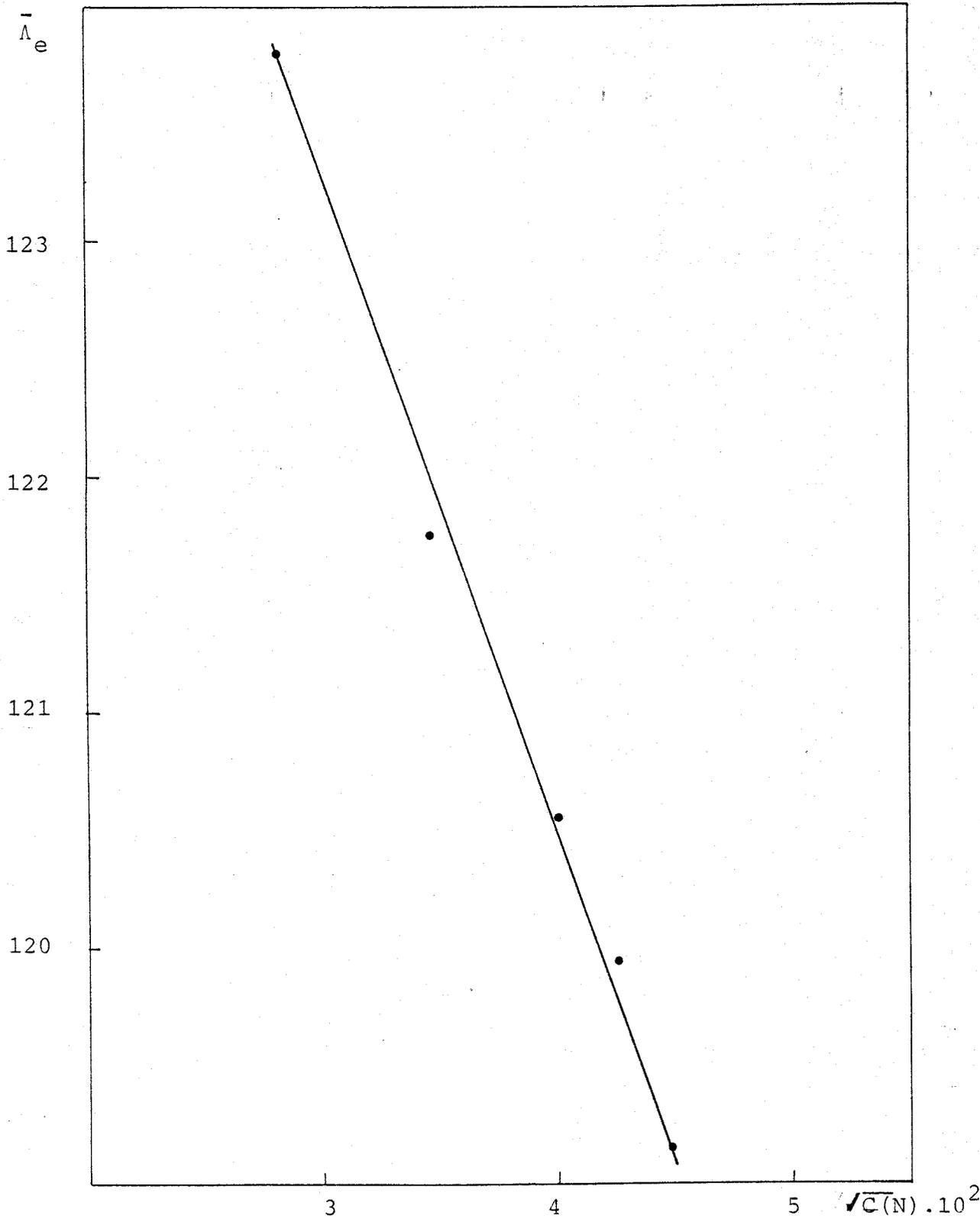
Valores de conductancias equivalentes, conductancia equivalente límite, constantes de disociación y constantes de asociación del par KS_2O_8^- en agua a 298°K.

<u>C (M) . 10⁴</u>	<u>$\Lambda_e (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})$</u>	<u>$K_d (\text{mol/l})$</u>	<u>$K_a (\text{mol/l})^{-1}$</u>
4,00	153,45	$9,1 \cdot 10^{-2}$	11
6,00	151,86	$8,6 \cdot 10^{-2}$	12
8,00	150,48	$8,3 \cdot 10^{-2}$	12
9,00	149,96	$8,8 \cdot 10^{-2}$	11
10,00	149,65	$1,1 \cdot 10^{-1}$	9,1

$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{exp}} = 160,11$$

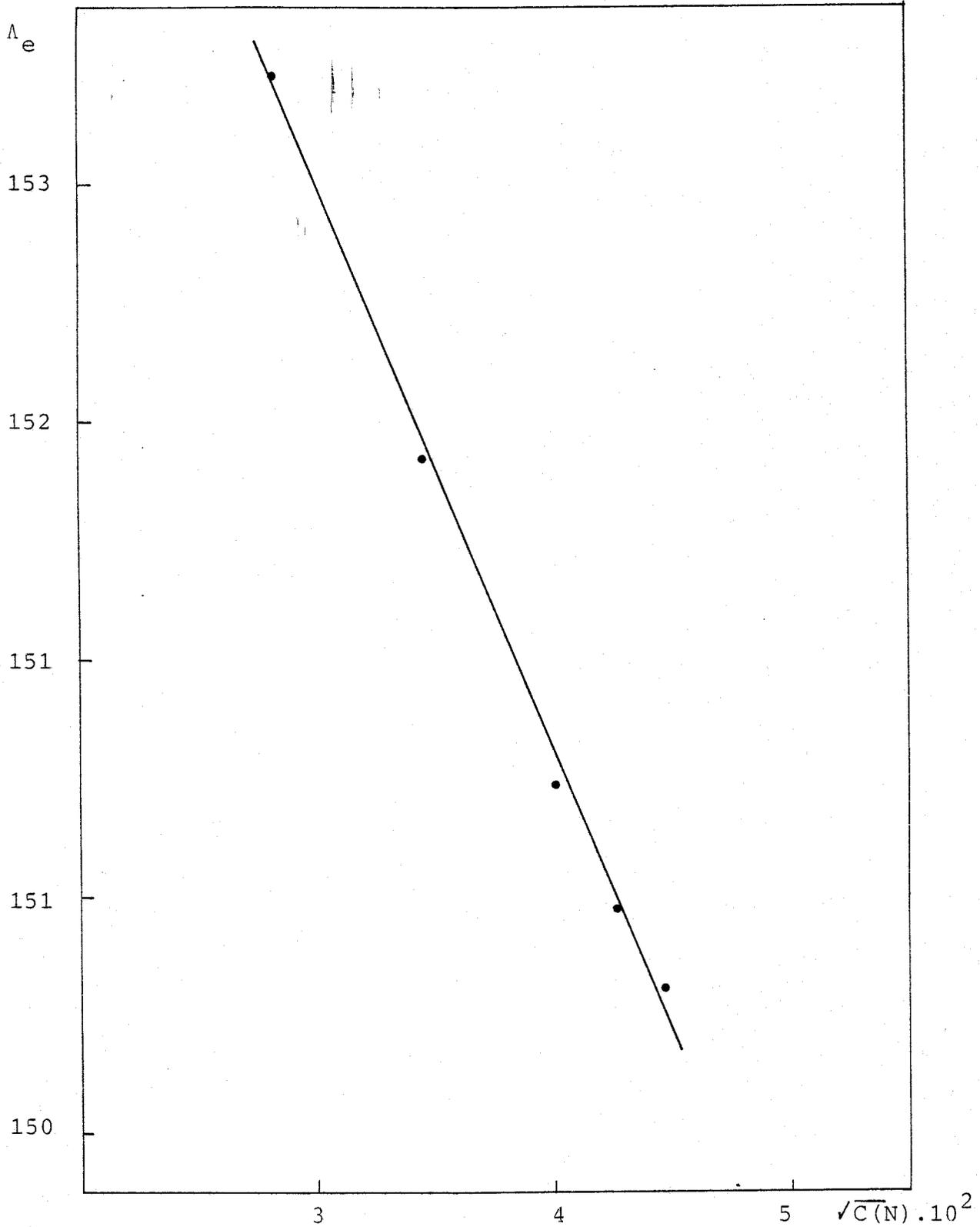
$$\Lambda_e^\circ (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})_{\text{cal}} = 159,64$$

-Fig.5-



Variación de la $\bar{\Lambda}_e$ frente a \sqrt{C} en sacarosa-agua a $D=76$ y $T=298^\circ\text{K}$.

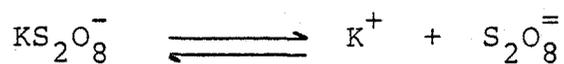
-Fig.6-



Variación de la Λ_e frente a \sqrt{C} en agua a $D=78,5$ y $T=298^\circ\text{K}$.

3.3.2.- DETERMINACION DE CONSTANTES DE DISOCIACION

Los datos de conductancias se obtuvieron con el fin de calcular las constantes de disociación del par KS_2O_8^- correspondientes al equilibrio:



Las medidas se han realizado en todas las mezclas estudiadas a constante dieléctrica macroscópica, $D=76$, y a 298°K .

El procedimiento usado para la obtención de

las constantes de disociación ha sido el de Jenkins y Monk, (41), que tiene como base la ecuación límite de Onsager-Fuos:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left\{ \frac{1,9806 \cdot 10^6 q^* |z_i z_j|}{(DT)^{3/2} (1 + \sqrt{q^*})} \Lambda_0 + \frac{29,167 |z_i| + |z_j|}{\eta (DT)^{1/2}} \right\} \Gamma^{1/2} \quad (I)$$

donde $\Gamma = 2I$

Esta ecuación puede ponerse de la forma siguiente:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) \sqrt{I} \quad (II)$$

donde:

$$\alpha = \frac{1,9806 \cdot 10^6 q^* |z_i z_j| \sqrt{2}}{(DT)^{3/2} (1 + \sqrt{q^*})} \quad (III)$$

$$y \quad \beta = \frac{20,167 |z_i| |z_j| \sqrt{2}}{\eta (DT)^{1/2}} \quad (IV)$$

siendo:

η = viscosidad en poises

D = constante dieléctrica

I = fuerza iónica

z = carga de los iones

Λ^0 = conductancia iónica límite

$$q^* = \frac{(\Lambda_i^\circ + \Lambda_j^\circ) |z_i z_j|}{(|z_i| + |z_j|) (|z_i| \Lambda_j^\circ + |z_j| \Lambda_i^\circ)} \quad (V)$$

El primer paso a seguir consiste en calcular la conductancia iónica límite Λ° , para lo cual representamos Λ_e frente a $c^{1/2}$ que, según la ecuación (II), debe dar una línea recta de ordenada en el origen Λ_{exp}° . Con este valor, calculamos $\Lambda_{K^+}^\circ, \Lambda_{S_2O_8^{2-}}^\circ$ y $\Lambda_{KS_2O_8^-}^\circ$ partiendo de la relación:

$$\frac{\Lambda^\circ_{\text{sal en agua}}}{\Lambda^\circ_{\text{ión en agua}}} = \frac{\Lambda^\circ_{\text{sal en mezcla}}}{\Lambda^\circ_{\text{ión en mezcla}}}$$

se utilizó el valor de 73,52 para la conductancia iónica límite del ión potasio en agua, (42), y dicho valor para el ión peroxidisulfato se obtuvo por diferencia con la conductancia iónica límite de la sal en agua. La conductancia iónica límite del par, $KS_2O_8^-$ se calculó, análogamente a la bibliografía, (41), multiplicando por 0,6 la del ión peroxidisulfato.

Una vez calculados todos los parámetros necesarios, la conductancia de una disolución de peroxidisulfato potásico tendrá dos contribuciones: la correspondiente a la sal totalmente disociada y la del par iónico. Por tanto, valdrá, (41):

$$\Lambda = \frac{1}{2} \alpha_a \Lambda_2 + (1 - \alpha_a) \Lambda_1 \quad (VI)$$

donde:

Λ = conductancia equivalente total.

Λ_1 = conductancia equivalente de la parte totalmente disociada.

Λ_2 = conductancia equivalente del par KS_2O_8^- .

α_a = grado de asociación, es decir, fracción de iones $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$ que se asocian con los iones K^+ .

Los valores de Λ_1 y Λ_2 vienen dados por las siguientes expresiones:

$$\Lambda_1 = (\Lambda_{\text{K}^+}^{\circ} + \Lambda_{\text{S}_2\text{O}_8^{=}}^{\circ}) - (\alpha \Lambda^{\circ} + \beta) \sqrt{I}$$

$$\Lambda_2 = (\Lambda_{\text{K}^+}^{\circ} + \Lambda_{\text{KS}_2\text{O}_8^-}^{\circ}) - (\alpha' \Lambda' + \beta') \sqrt{I}$$

siendo:

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda_{\text{K}^+}^{\circ} + \Lambda_{\text{S}_2\text{O}_8^{=}}^{\circ}$$

y

$$\Lambda' = \Lambda_{\text{K}^+}^{\circ} + \Lambda_{\text{KS}_2\text{O}_8^-}^{\circ}$$

α , α' , β y β' se obtienen a partir de las ecuaciones (III) y (IV), substituyendo las cargas por los valores apropiados es decir, $z_i=1$ y $z_j=2$ para α y β y $z_i=z_j=1$ para α' y β' . La fuerza iónica viene dada, en función de la concentración y el grado de asociación por la expresión:

$$I = c_{\text{eq.}} (1,5 - \alpha_a)$$

El valor del grado de asociación, α_a , se calcula por aproximaciones sucesivas. Para ello, partimos de la ecuación (VI) substituyendo Λ_1 y Λ_2 por sus expresiones. En primera aproximación, consideramos el grado de asociación igual a cero, es decir, la sal totalmente disociada, y calculamos un $\Lambda_{\text{teór.}}$ con el que obtenemos un primer valor del grado de asociación que llamaremos $\alpha'_a = \Lambda_{\text{exp.}} / \Lambda_{\text{teór.}}$ y un primer valor de la fuerza iónica I_1 . Volvemos a la ecuación (VI) y con α'_a e I_1 obtenemos un nuevo $\Lambda_{\text{teór.}}^1$ mejor que el primero. Nuevamente se repite el proceso, hasta que $\alpha_a^{n-1} - \alpha_a^n < 10^{-4}$.

Este tratamiento se lleva a cabo para todos los valores de conductancias experimentales correspondientes a las distintas concentraciones.

Una vez calculado el grado de asociación, la constante de disociación puede ser evaluada a partir de la siguiente expresión:

$$K = \frac{(2-\alpha_a)(1-\alpha_a)c_m f_1 f_2}{\alpha_a f_3}$$

donde f_1 , f_2 y f_3 son los coeficientes de actividad de los iones K^+ , $S_2O_8^{=}$ y $KS_2O_8^-$ respectivamente y se calculan a partir de la ley límite de Debye-Hückel:

$$\log f_i = - A z_i^2 \sqrt{I}$$

siendo A el parámetro de Debye-Hückel que vale $A = \frac{1,814 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}}$

Mediante este procedimiento, se obtiene un valor de la constante de disociación para cada concentración. Dichos valores, así como los de su inversa, se incluyen en la tabla IV.

Todos los cálculos antes mencionados, se han realizado mediante un programa de cálculo adaptado a electrolitos 1:2, en un ordenador DIGITAL PDP 11/23. El programa, además de llevar a cabo el proceso iterativo para el cálculo del grado de asociación, ajusta el valor de la conductancia iónica límite, obtenido por extrapolación de la gráfica Λ_{eq} frente a $\sqrt{C(N)}$, dando un Λ_{cal}° con el cual se obtiene una serie más consistente de constantes de disociación. Tanto los valores de Λ_{exp}° como los de Λ_{cal}° de todas las mezclas ensayadas, aparecen recogidos en la tabla IV.

La comprobación del programa de cálculo, se ha llevado a cabo utilizando los resultados experimentales del trabajo de Jenkins y Monk, (41). Dichos autores, miden las conductancias equivalentes de distintas concentraciones de sulfato sódico en agua a 298°K. El valor de la conductancia iónica límite del ión Na^{+} usado en los cálculos, ha sido 50,11, (43), y el del ión sulfato se ha obtenido por diferencia con la conductancia iónica límite de la sal, hallada experimentalmente. En la siguiente tabla se indican las concentraciones (en eq/l), las conductancias equivalentes (en $\Omega^{-1}cm^2eq^{-1}$) y las constantes de disociación que aparecen en el trabajo. Asimismo, en la última columna, se encuentran las constantes de disociación calculadas

por nosotros, mediante el programa de cálculo mencionado anteriormente.

TABLA V

$c(N) \cdot 10^4$	Λ_e	K_d	$K_d \text{ cal.}$
1,0384	128,24	0,19	0,17
1,9427	127,51	0,15	0,15
3,3736	126,61	0,13	0,13
6,0919	125,42	0,17	0,18
8,1186	124,73	0,20	0,23

$$\bar{K}_d = 0,17 \text{ mol/l}$$

$$\bar{K}_d \text{ cal.} = 0,17 \text{ mol/l}$$

El valor $\Lambda_{\text{cal.}}^\circ$ dado por los autores para obtener una serie más consistente de constantes de disociación, es * 130,13, mientras que el obtenido por nosotros es 130,14. Por tanto, puede verse que existe una magnífica concordancia entre los valores calculados por nosotros y los que aparecen en la bibliografía.

4.- DISCUSION DE RESULTADOS

Como se ha indicado en la introducción de este trabajo, a pesar de los numerosos estudios realizados con -- mezclas binarias, no existe todavía en la actualidad un modelo que explique adecuadamente los efectos del medio sobre la reactividad química. Como confirmación de lo anterior pueden, por ejemplo, mencionarse las palabras de Scatchard, (44): "El mejor consejo que puedo dar después de años de estudio de mezclas líquidas, es hacer uso de cualquier modelo hasta su límite de utilidad, sin creer que un modelo relativamente sencillo se corresponde con exactitud con una mezcla real". Por estas razones, en la presente Tesis se consideran diversos modelos parciales, uti

lizados en la bibliografía, para intentar explicar los hechos experimentales.

Dentro de estos modelos parciales, la mayoría de los autores han preferido los modelos físicos. Como se ha indicado con anterioridad, dichos modelos tratan de obtener los efectos del medio calculando los coeficientes de actividad de los reactivos y del complejo activado en el medio de reacción. El mencionado cálculo se basa en la consideración de las interacciones físicas, generalmente electrostáticas, de los participantes en la reacción con el medio. Así, en el caso de reacciones entre iones, suponiendo que la interacción medios-participantes es fundamentalmente electrostática y que dicha interacción se refleja a través de la constante dieléctrica del medio (modelo continuo), puede llegarse a la siguiente expresión, (45),

$$\ln k = \ln k^{\circ} - \frac{z_A z_B e^2}{D d_{AB} KT} \quad (\text{VII})$$

donde k es la constante de velocidad actual, k° es la que presenta el proceso en un medio de referencia, $z_A e$ y $z_B e$ las cargas de los reactivos, d_{AB} la distancia entre sus centros en el complejo activado y D , K y T son la constante dieléctrica, la constante de Boltzman y la temperatura absoluta respectivamente.

Como puede observarse, para iones del mismo signo, la ecuación (VII) predice una disminución de la constante de velocidad al disminuir la constante dieléctrica del medio. Lógicamente, para reactivos cargados del mismo signo la repul-

si3n ser3 tanto mayor cuanto menor sea la constante diel3ctrica y por tanto, la velocidad de reacci3n disminuir3. En disolventes polares, la fuerza ejercida entre part3culas cargadas podr3 considerarse como un efecto de solvataci3n, por medio del cual, las mol3culas polares del disolvente se orientan en torno a las de los reactivos y neutralizan parcialmente sus cargas, de manera que, a menor constante diel3ctrica (menos polaridad o menor concentraci3n de disolvente altamente polar) habr3 menos orientaci3n y menos cancelaci3n de fuerzas electrost3ticas entre las part3culas del soluto. Teniendo en cuenta lo anterior y si se cumplen las predicciones te3ricas de la ecuaci3n (VII), la representaci3n del logaritmo neperiano de la constante de velocidad frente a la inversa de la constante diel3ctrica, debe ser una recta de pendiente negativa para todas las mezclas utilizadas en el presente trabajo. No obstante, y seg3n Laidler, (46) y Amis, (47), 3nicamente podr3 decirse que la teor3a electrost3tica es adecuada, si el valor del radio, calculado a partir de la pendiente, se encuentra dentro de l3mites razonables.

En las figuras 7 a 11, se ha representado el logaritmo decimal de la constante de velocidad frente a la inversa de la constante diel3ctrica para las mezclas ensayadas a 298°K. A su vez, en la figura 12 se incluyen los valores, descritos en la bibliograf3a, (28), para la mezcla etanol-agua. Como puede observarse, solamente en el caso del sistema glicerina-agua, se obtiene una l3nea recta de pendiente negativa. A partir de dicha pendiente se ha calculado la distancia de m3xima a

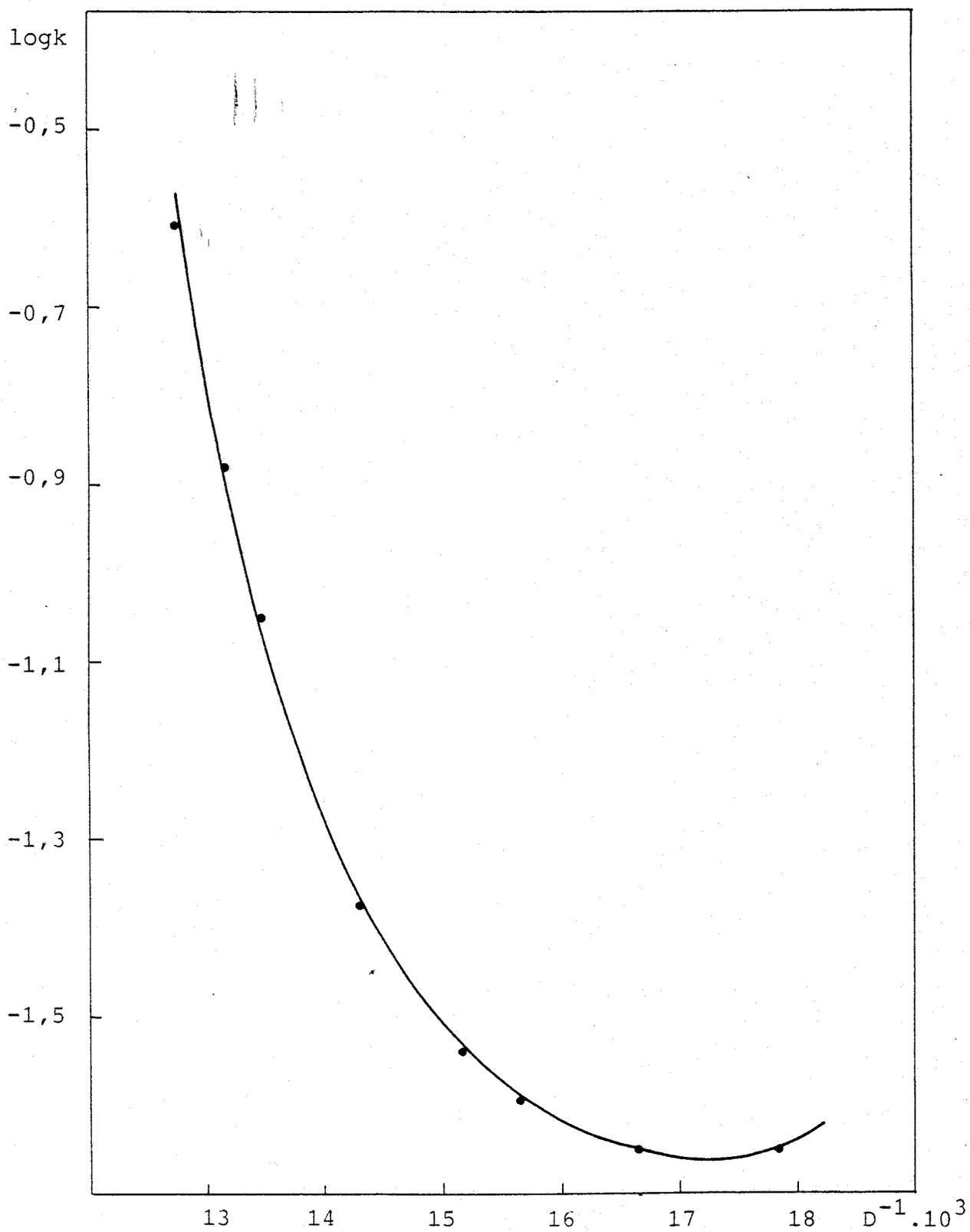
proximación que resultó ser de 100\AA . Este valor queda fuera del rango predicho por la teoría, y como se indicó con anterioridad, invalida la aplicación de la teoría electrostática. En los restantes casos, con excepción de la mezcla sacarosa-agua, se observa una disminución de la constante de velocidad al disminuir la constante dieléctrica, pero no se cumple estrictamente la ecuación (VII), ya que aparecen desviaciones de la linealidad a bajos valores de la constante dieléctrica.

Este hecho se había observado en la bibliografía con anterioridad y así, Amis y La Mer, (48), realizando representaciones similares para la reacción entre el azul de bromofenol y el ión hidróxido en mezclas agua-metanol y agua-etanol a 298°K , obtuvieron rectas de pendiente negativa que se curvaban para valores de la constante dieléctrica menores de 65. Por otra parte, Amis y Price, (49), llegaron a resultados similares para la reacción entre el ión amonio y el cianuro en mezclas metanol-agua y glicol-agua, a 303°K . En ambos casos, se obtuvieron rectas de pendiente positiva, apareciendo la curvatura a constante dieléctrica 45 en el primer caso y 55 en el segundo. Según los mencionados autores, las desviaciones de la linealidad se pueden atribuir a la excesiva simplicidad de las aproximaciones usadas en la derivación de la ecuación (VII), o a la no consideración de los cambios estructurales producidos al variar la concentración de codisolvente. Elgy y Wells, (50), al interpretar sus resultados experimentales, se inclinan por la segunda hipótesis.

La variación del logaritmo de la constante de velocidad frente a la inversa de la constante dieléctrica para la mezcla sacarosa-agua, figura 7, tiene pendiente positiva, lo que está en clara contradicción con la teoría electrostática. Howell, (28), obtuvo un resultado similar para la mezcla glucosa-agua, como se comentó en los antecedentes bibliográficos. El autor explica la aparente contradicción haciendo uso de la teoría de Fairclough e Hinshelwood, (29), según la cual, la molécula de glucosa podría encerrar a los reactivos provocando un mayor número de colisiones que podrían ser más efectivas para producir cambios químicos que los mismos encuentros libres. No obstante, parece poco probable que lo anterior sea aplicable a las mezclas que contienen sacarosa y no así a las que poseen glicerina.

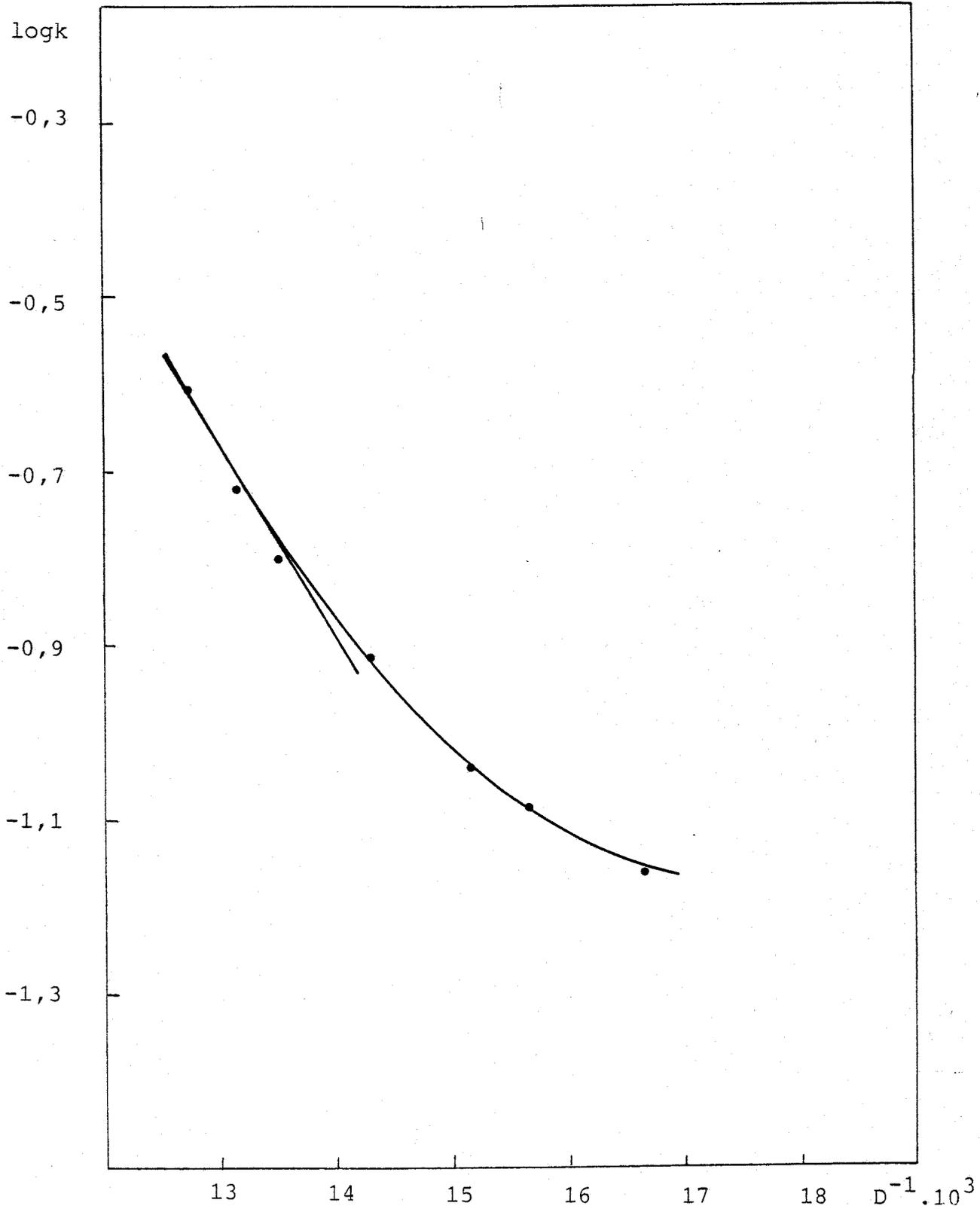
El mismo tipo de comportamiento, contrario a la teoría electrostática, ha sido observado también por Wada y colaboradores, (51), al estudiar la reacción de transferencia electrónica entre el $\text{Fe}^{2+}_{\text{acuoso}}$ y el ión $\text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^{2+}$ en medios de constante dieléctrica distinta. Este hecho, opuesto al encontrado para la reacción $\text{Fe}^{2+}_{\text{acuoso}}$ y $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, (52), es explicado por los autores, suponiendo que en el segundo caso el paso determinante es la formación del par iónico, previo a la transferencia electrónica, proceso que, al ser iones del mismo signo, se verá desfavorecido al disminuir la constante dieléctrica. Por el contrario, en el primer caso, el paso determinante es la disociación del par, posterior a la transferencia, para dar lugar a los productos, y por ello se verá favorecido por una disminución

-Fig.7-



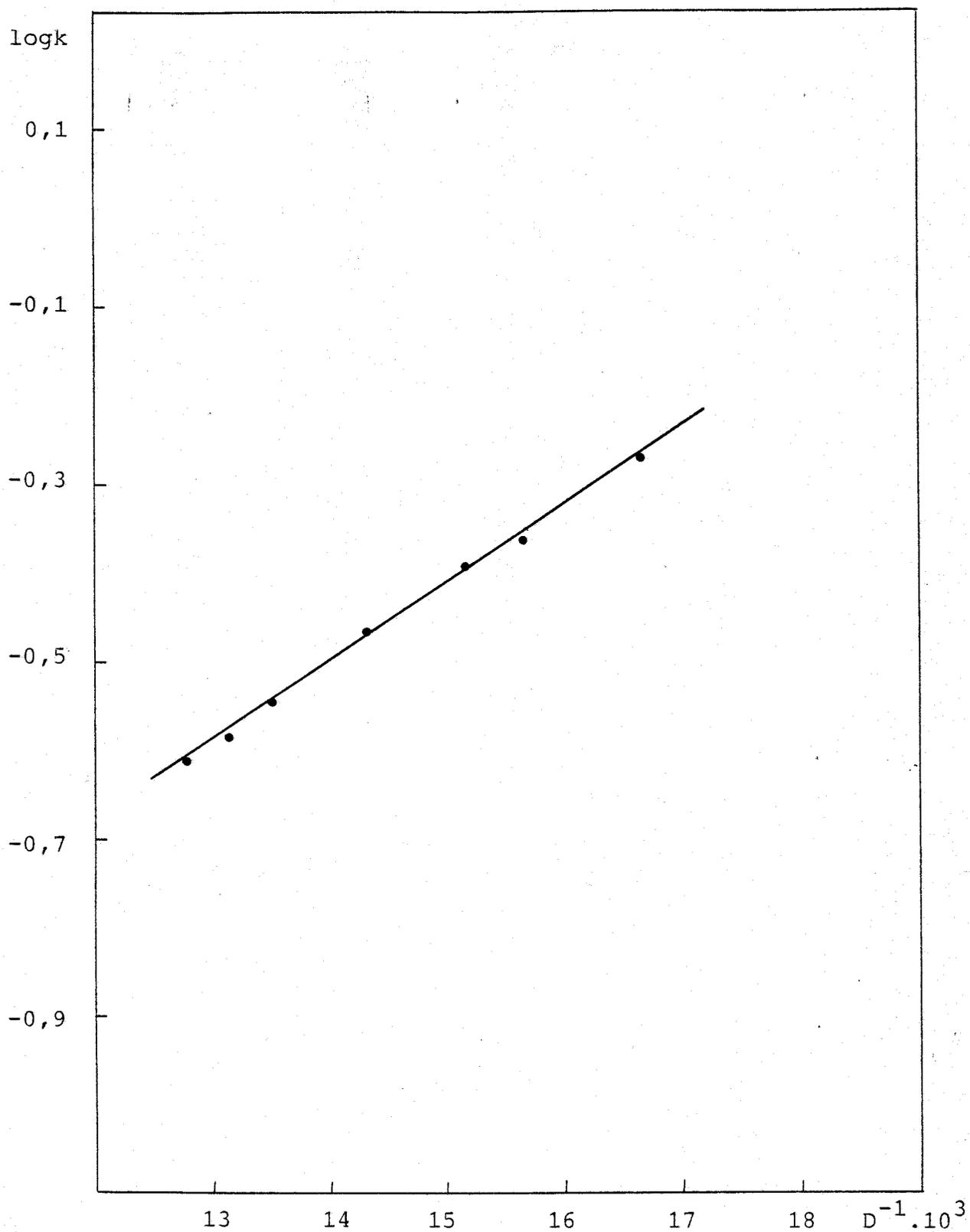
Variación de $\log k$ frente a D^{-1} para la mezcla ACN-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.8-



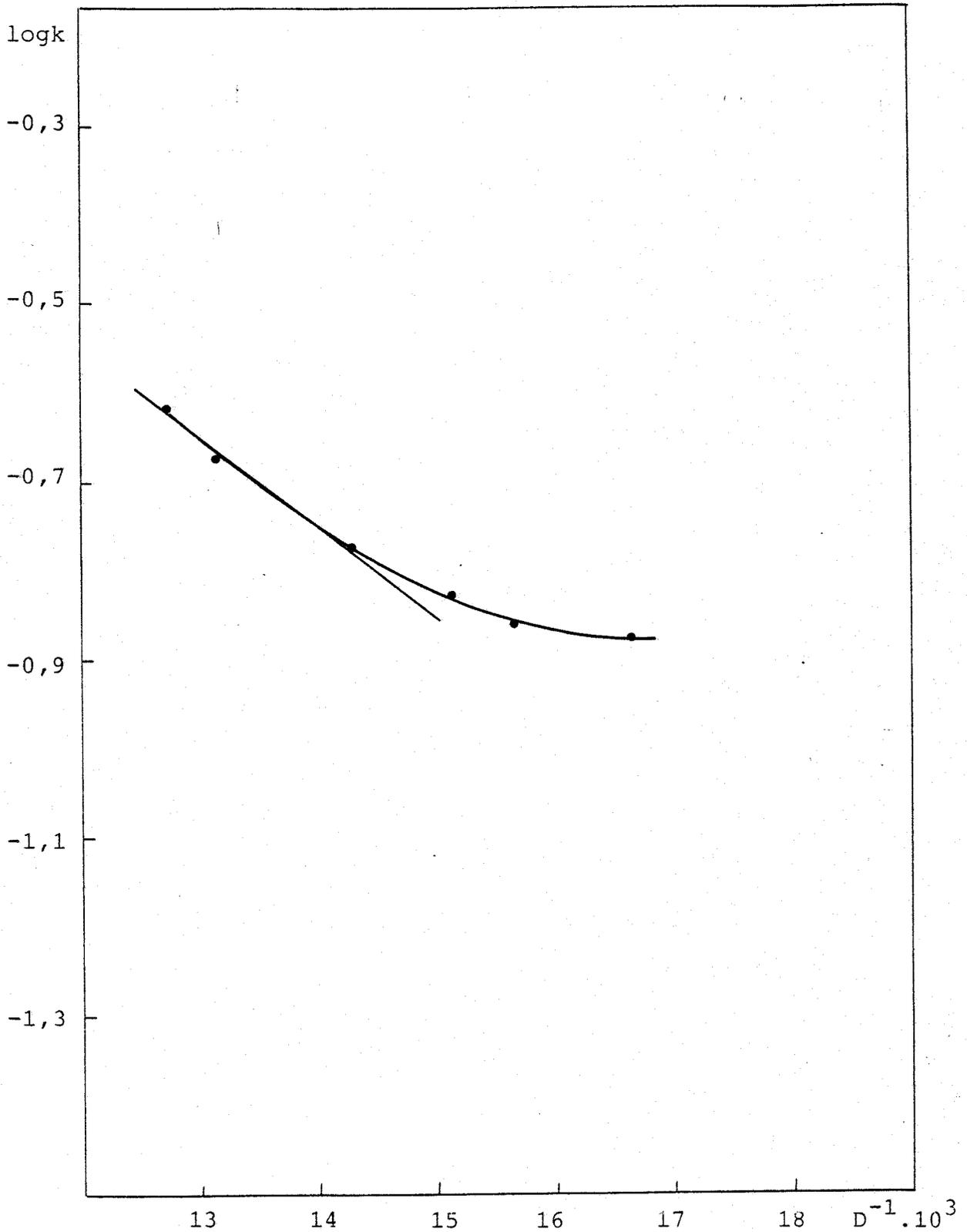
Variación de $\log k$ frente a D^{-1} para la mezcla metanol-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.9-



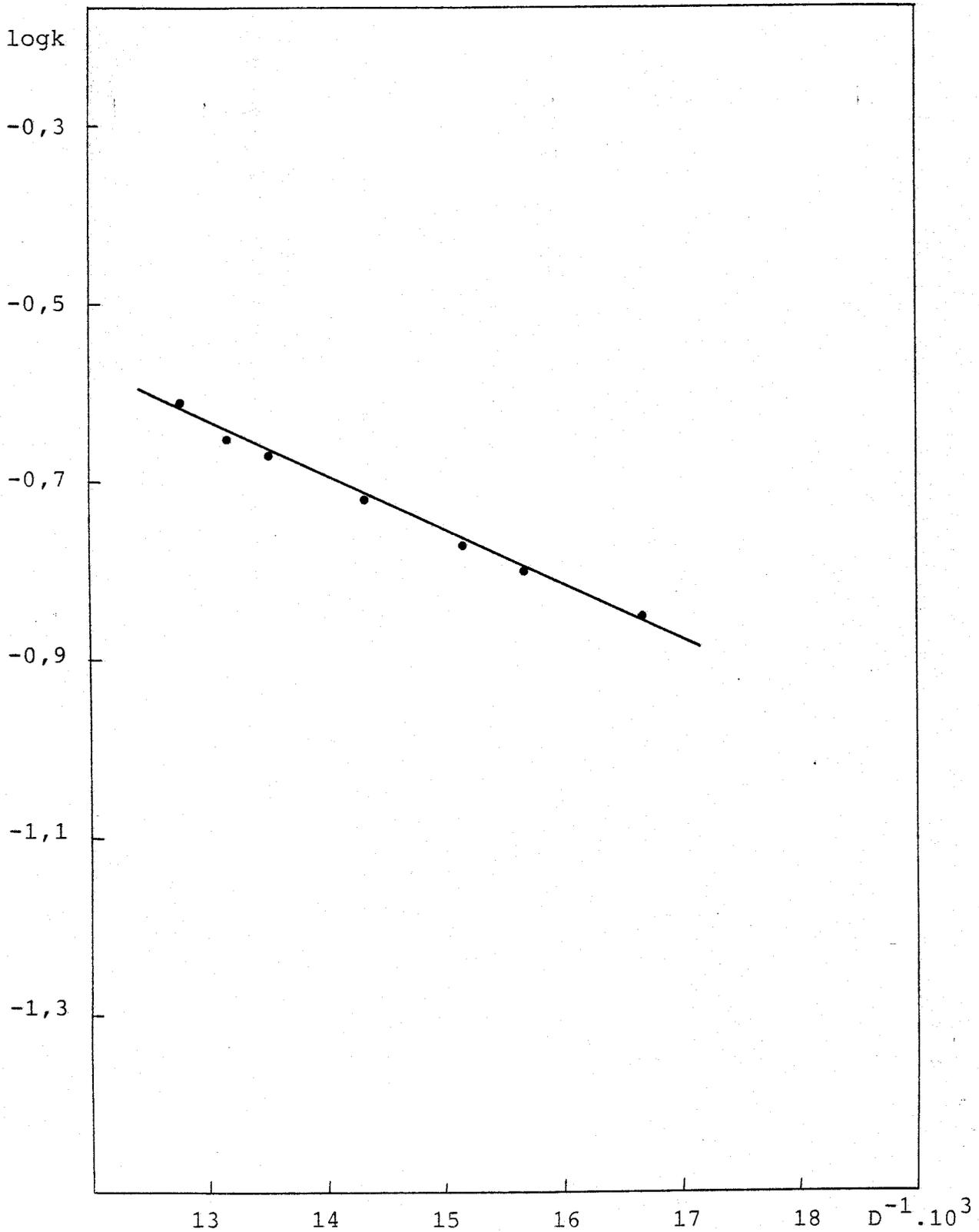
Variación de $\log k$ frente a D^{-1} para la mezcla sacarosa-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.10-



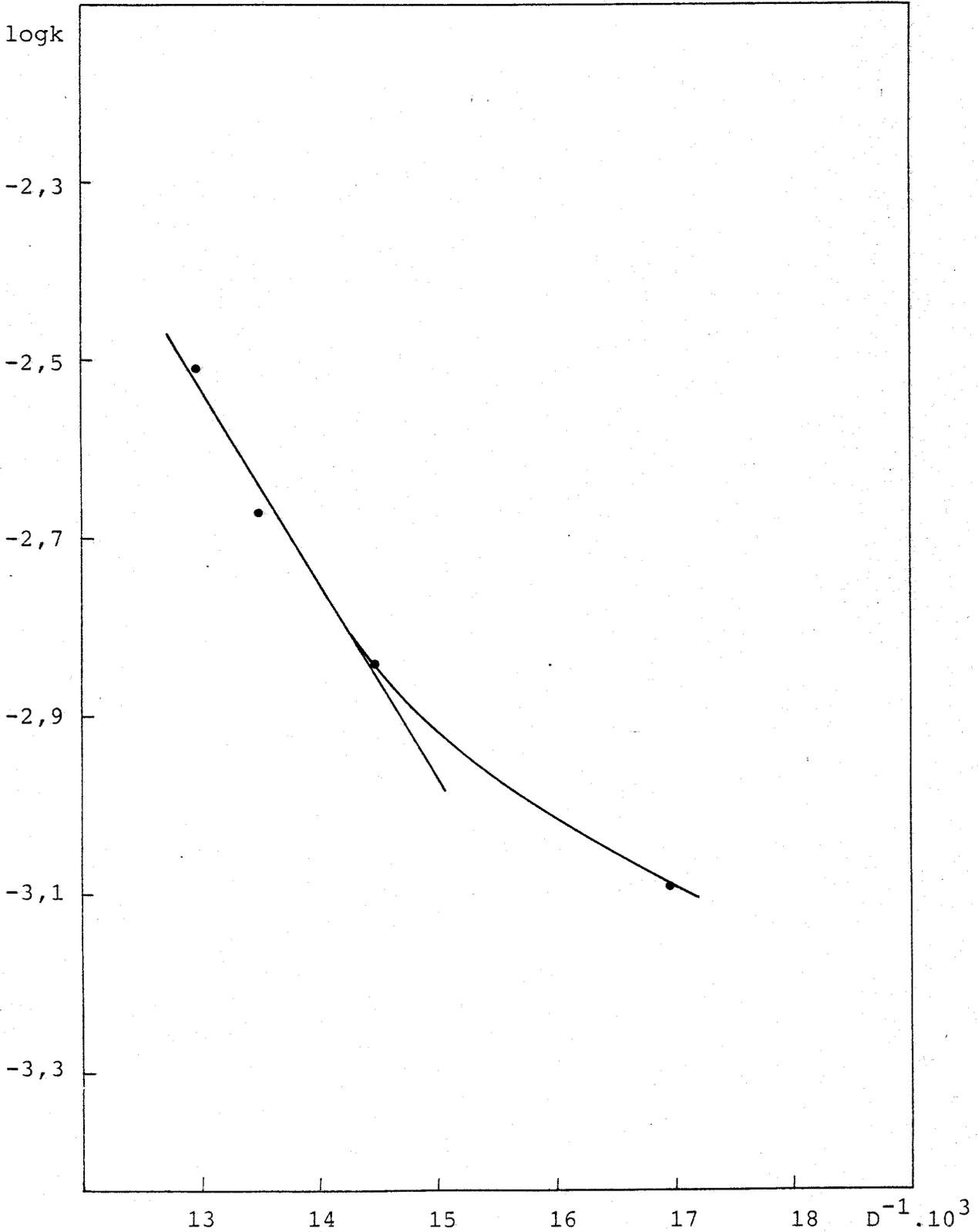
Variación de $\log k$ frente a D^{-1} para la mezcla terbutanol-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.11-



Variación de $\log k$ frente a D^{-1} para la mezcla glicerina-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.12-



Variación de $\log k$ frente a D^{-1} para la mezcla etanol-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

de la constante dieléctrica. En cualquier circunstancia, esta explicación no resulta aplicable en nuestro caso, ya que el aumento o disminución de la constante de velocidad se observa para la misma reacción al variar el tipo de codisolvente usado, lo que requeriría un posible cambio de mecanismo que no parece, en principio, muy probable.

En lo que respecta a la energía de activación, Moelwyn-Hughes, (53), propone la expresión:

$$E_A = R T^2 \left\{ \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right\}_P \quad (\text{VIII})$$

Como la constante de velocidad depende de la constante dieléctrica, hay que tener en cuenta que ésta, a su vez, varía con la temperatura según la siguiente ecuación empírica:

$$D = D_0 \exp (-L T) \quad (\text{IX})$$

Donde L es una constante específica para cada líquido, (36). Por tanto la energía de activación vendrá dada por:

$$E_A = E^0 + \frac{z_A z_B e^2}{D r} (1-LT) (1-3/2 \chi r) \quad (\text{X})$$

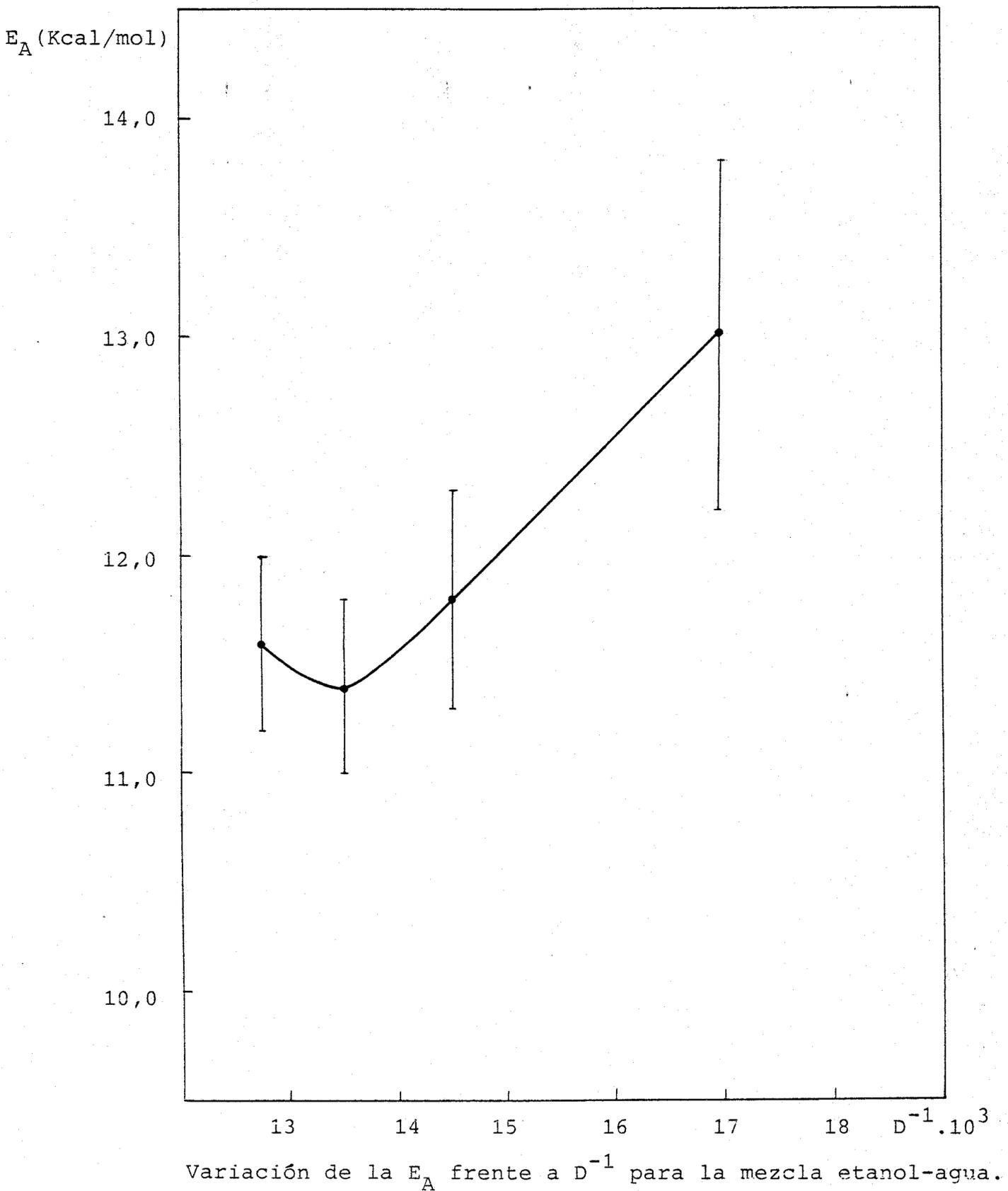
Donde $\chi = e \left(\frac{8\pi N I}{1000DKT} \right)^{1/2}$ siendo N el número de Avogadro e I la fuerza iónica. Los demás parámetros tienen su significado habitual. Los valores de L para las distintas mezclas ensayadas se han calculado a partir de los datos de la bibliografía, (36), (38) (39). Dichos valores son positivos, y el producto LT mayor que la unidad, por lo tanto (1-LT) será negativo. Por otra parte, el

término $(1-3/2\chi r)$ es positivo, por lo que la ecuación (X) 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 observarse en las figuras 13 a 18, 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 contra de lo expuesto anteriormente. En otros casos, se observan mínimos en los valores de la energía de activación a determinados valores de constante dieléctrica. En consecuencia, la ecuación (X) no permite explicar ni cuantitativa ni cualitativamente los resultados experimentales.

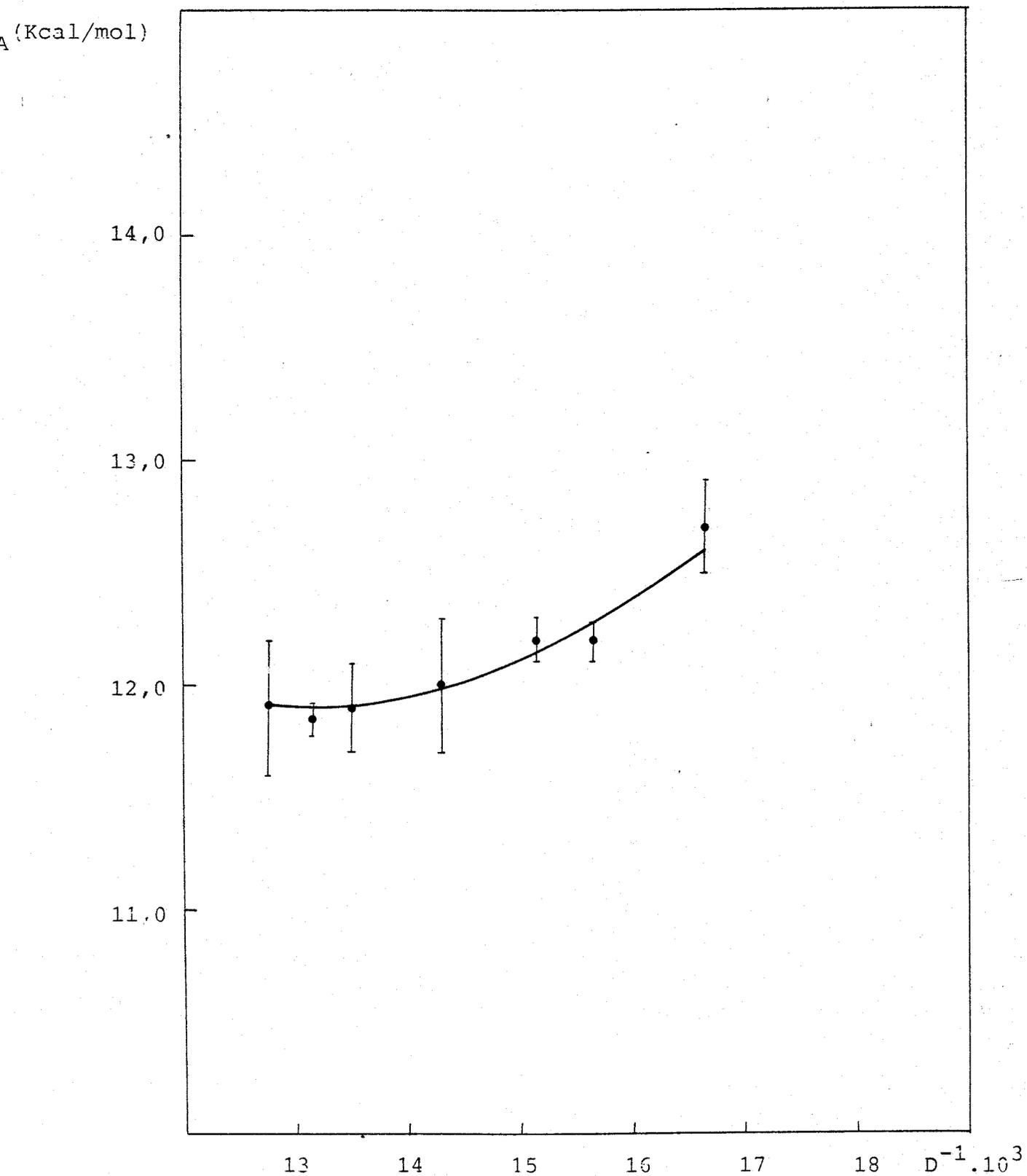
Hay, sin embargo, un hecho importante a tener en cuenta a la hora de discutir tanto la variación de la constante de velocidad como la de la energía de activación en función de la composición del medio. Los tres parámetros de la ecuación de Arrhenius, k , A y E_A dependen de la fuerza iónica, (32). La dependencia de la constante de velocidad con la fuerza iónica, I , se puede expresar, de acuerdo con la segunda aproximación de Debye-Hückel, mediante la siguiente expresión:

$$\log k = \log k^0 + \frac{2z_A z_B A \sqrt{I}}{1 + \alpha \sqrt{I}} \quad (\text{XI})$$

-Fig.13-

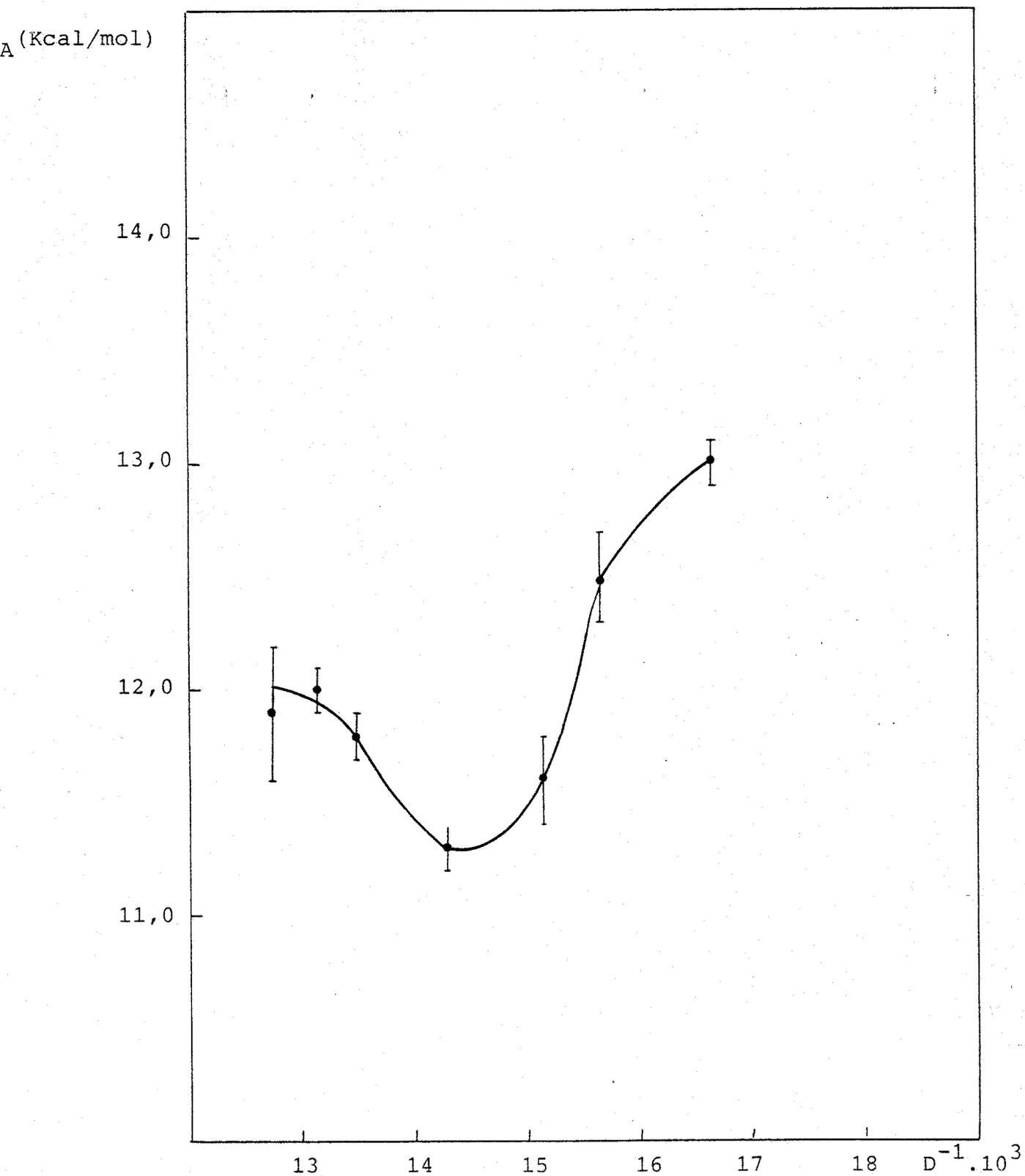


-Fig. 14-



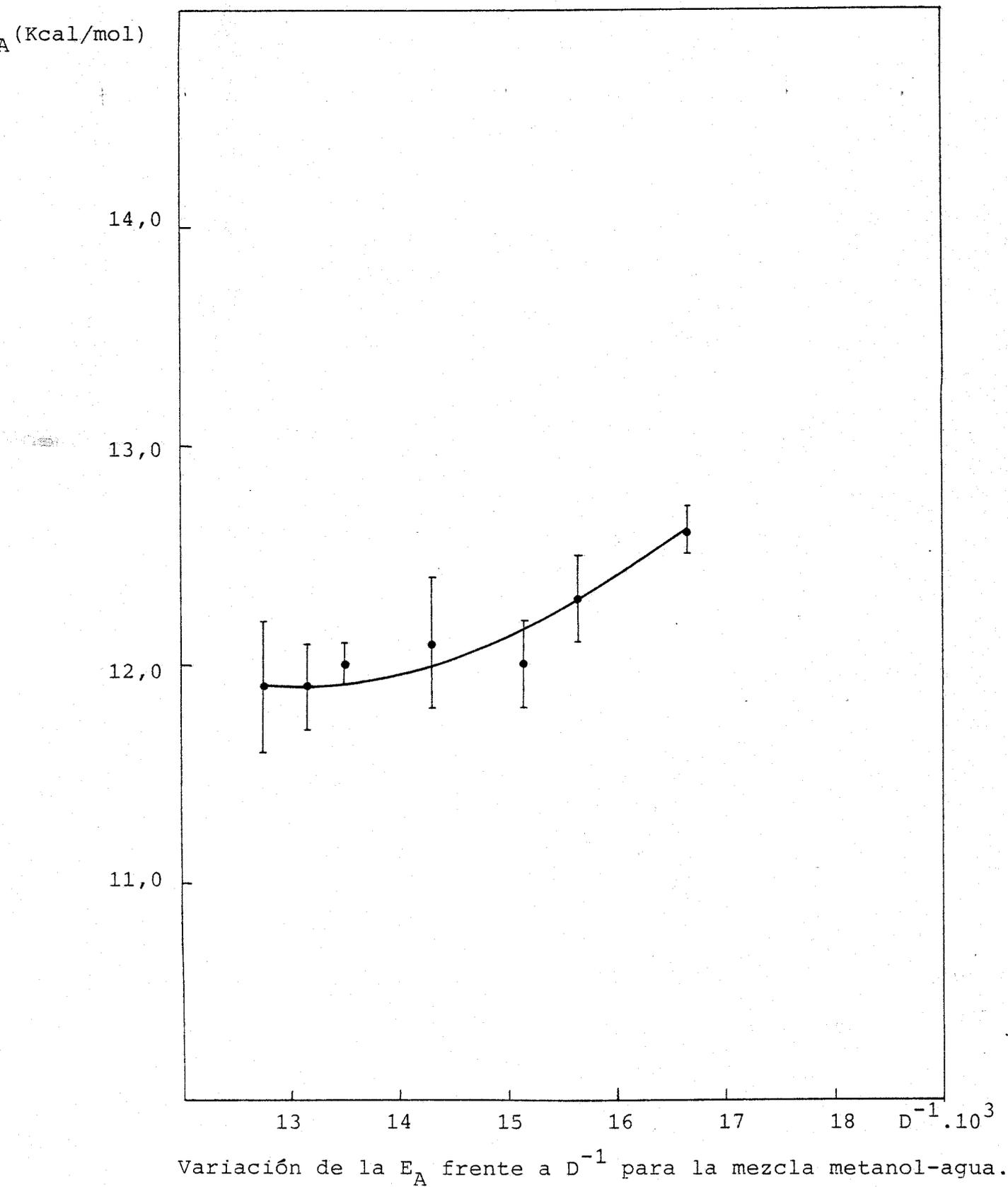
Variación de la E_A frente a D^{-1} para la mezcla sacarosa-agua.

-Fig.15-

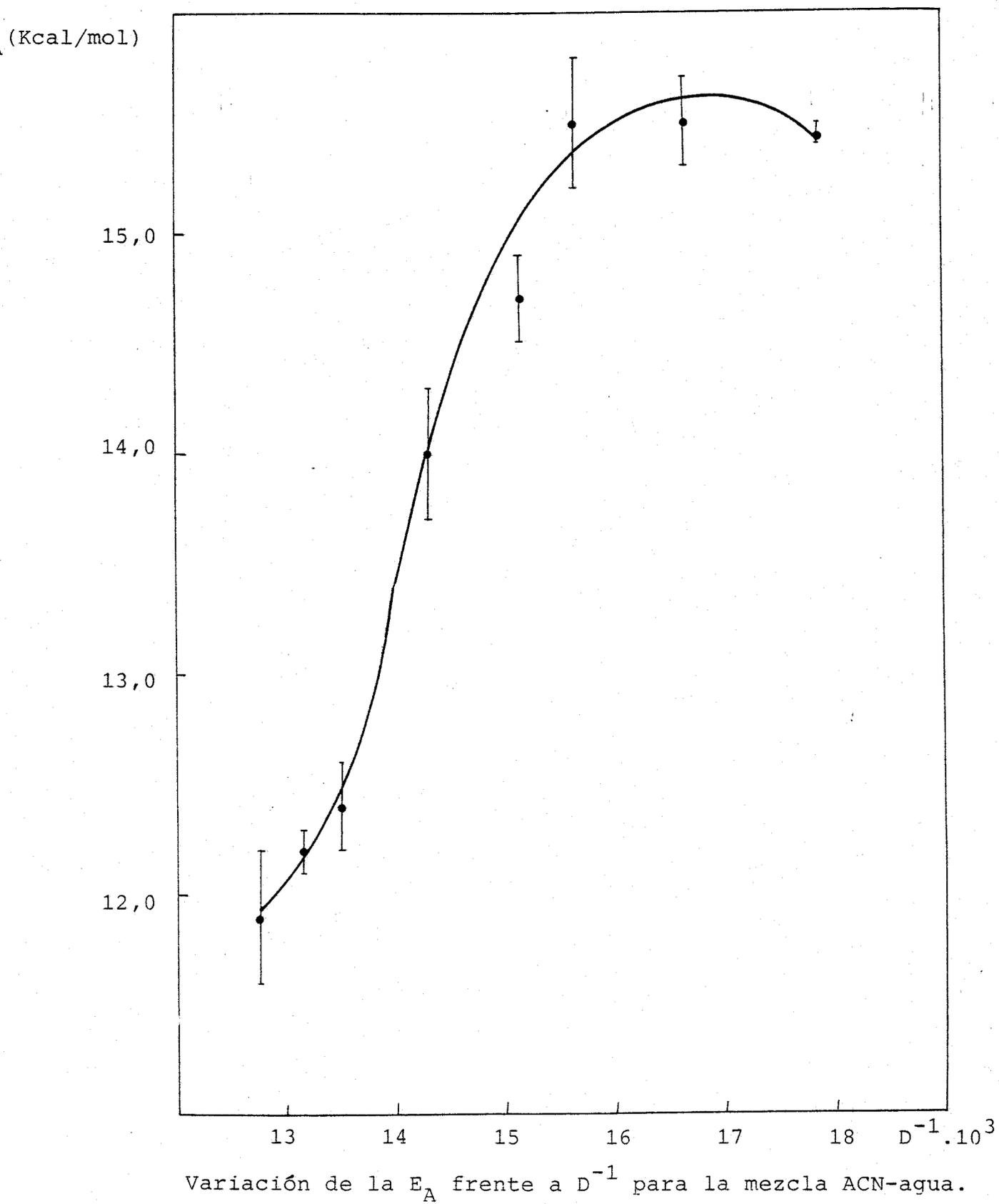


Variación de la E_A frente a D^{-1} para la mezcla terbutanol-agua.

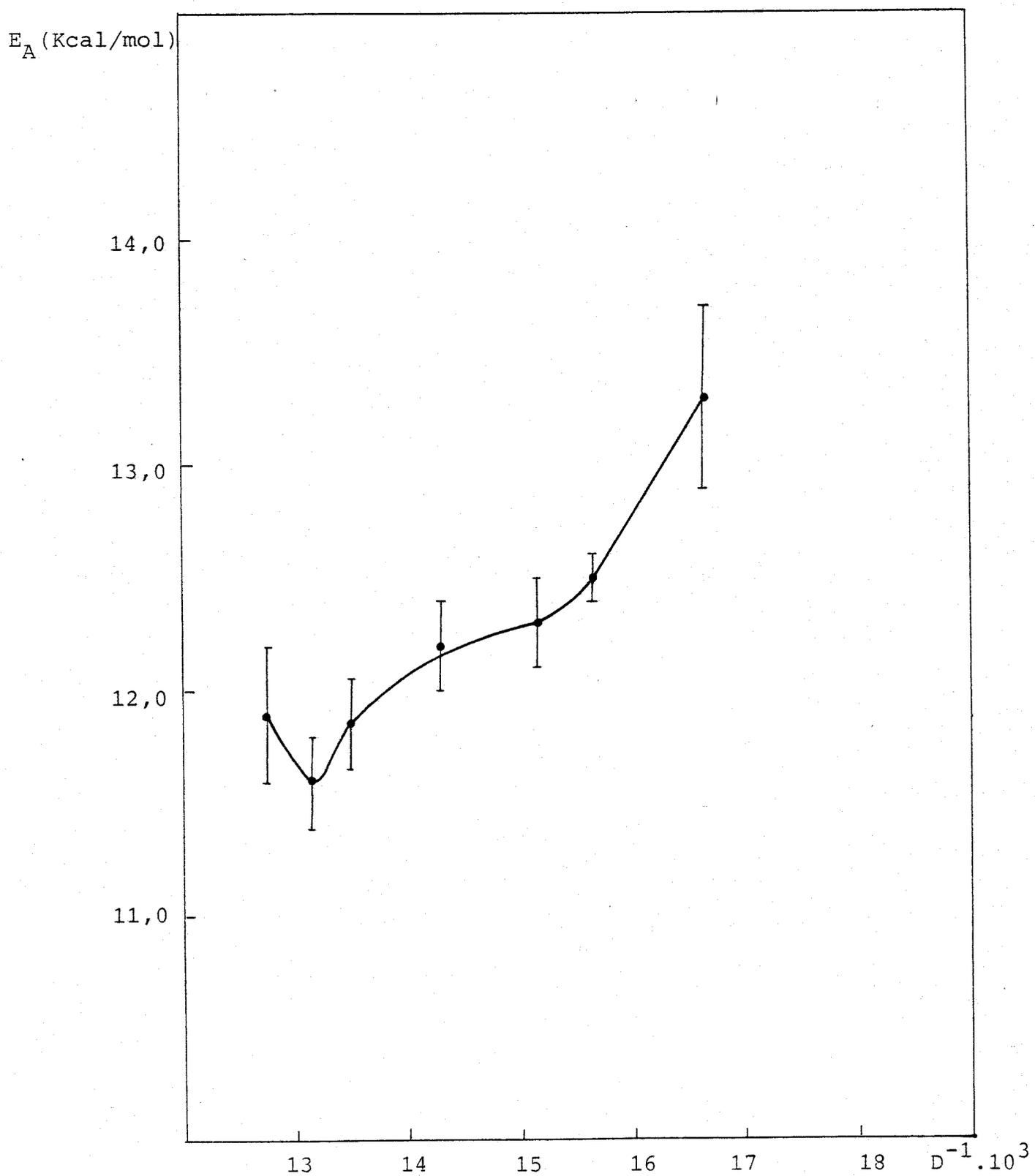
-Fig.16-



-Fig.17-



-Fig.18-



Variación de la E_A frente a D^{-1} para la mezcla glicerina-agua.

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

siendo ρ el diámetro medio de los iones. En nuestro caso, a pesar de haber trabajado a fuerza iónica constante, el segundo sumando de la parte derecha de la ecuación (XI) varía tanto con la constante dieléctrica como con la temperatura. Dicho término pues, aunque no directamente debido a la fuerza iónica, influirá en el valor de la constante de velocidad. Por tanto, para asegurarnos que la variación de este término no es el factor que produce las desviaciones respecto a la teoría electrostática, se ha eliminado del valor de la constante de velocidad es decir, se han obtenido los valores de dicha constante de velocidad a fuerza iónica cero para los distintos medios.

Con objeto de llevar a cabo el cálculo antes mencionado, se han determinado los valores de las constantes dieléctricas a las distintas temperaturas y composiciones de disolventes. Con este fin, se han adaptado los datos experimentales existentes en la bibliografía, (36), (39), a ecuaciones similares a la propuesta por Malmberg y Maryott, (38), para la mezcla sacarosa-agua, en la que se relaciona la constante dieléctrica con la temperatura y la cantidad de codisolvente. Los valores calculados aparecen en las tabla VI para todas las mezclas excepto la de glicerina-agua, debido a la falta de datos adecuados en la bibliografía. Asimismo, el valor de ρ utilizado procede del trabajo de Meretoja, (32). Las constantes de velocidad a fuerza iónica cero, así como las energías de activación, calculadas a partir de ellas, se recogen en la tabla VII.

TABLA VI

Valores de D a diferentes temperaturas y composiciones para el agua y las mezclas terbutanol-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>D_{20°C}</u>	<u>D_{25°C}</u>	<u>D_{30°C}</u>	<u>D_{35°C}</u>	<u>D_{40°C}</u>
0,00	80,41	78,57	76,79	75,07	73,41
2,94	77,84	76,02	74,28	72,51	70,75
5,29	75,81	74,03	72,32	70,58	68,85
10,00	71,72	70,00	68,35	66,67	65,00
14,60	67,70	66,02	64,43	62,81	61,20
16,90	65,68	64,02	62,46	60,87	59,28
21,49	61,66	60,02	58,52	56,98	55,44

TABLA VI (CONTINUACION)

Valores de D a diferentes temperaturas y composiciones para las mezclas sacarosa-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>D_{20°C}</u>	<u>D_{25°C}</u>	<u>D_{30°C}</u>	<u>D_{35°C}</u>	<u>D_{40°C}</u>
10,71	77,89	76,06	74,29	72,58	70,93
18,60	75,89	74,04	72,31	70,61	68,98
32,70	71,84	70,07	68,37	66,72	65,14
44,91	67,78	66,06	64,43	62,84	61,31
50,49	65,71	64,03	62,42	60,86	59,37
60,50	61,62	60,01	58,46	56,97	55,54

TABLA VI (CONTINUACION)

Valores de D a diferentes temperaturas y composiciones para las mezclas etanol-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>D_{15°C}</u>	<u>D_{20°C}</u>	<u>D_{25°C}</u>	<u>D_{28°C}</u>
7,89	78,27	76,26	74,32	73,18
16,55	73,76	71,63	69,56	68,35
33,44	64,74	62,35	60,03	58,65

TABLA VI (CONTINUACION)

Valores de D a diferentes temperaturas y composiciones para las mezclas metanol-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>D_{20°C}</u>	<u>D_{25°C}</u>	<u>D_{30°C}</u>	<u>D_{35°C}</u>	<u>D_{40°C}</u>
5,68	77,77	76,00	74,19	72,43	70,66
10,20	75,62	74,00	72,07	70,37	68,61
18,37	71,72	70,00	68,25	66,58	64,89
26,53	67,80	66,06	64,43	62,78	61,15
30,64	65,83	64,09	62,50	60,87	59,27
39,15	61,72	60,04	58,51	56,91	55,34

TABLA VI (CONTINUACION)

Valores de D a diferentes temperaturas y composiciones para las mezclas acetonitrilo-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>D_{20°C}</u>	<u>D_{25°C}</u>	<u>D_{30°C}</u>	<u>D_{35°C}</u>	<u>D_{40°C}</u>
6,02	78,40	76,06	74,78	72,99	71,27
10,76	76,69	74,05	73,06	71,36	69,44
20,23	72,44	70,07	68,99	67,41	65,54
28,73	68,15	66,06	64,91	63,48	61,66
32,86	65,77	63,97	62,64	61,30	59,48
41,12	61,88	60,08	58,97	57,75	56,06
49,39	57,18	55,98	54,62	53,54	51,91

TABLA VII

Constantes de velocidad, k° ($M^{-1} \text{min}^{-1}$) y Energía de Activación E_A
 (Kcal mol^{-1}) a $I=0$ para las mezclas metanol-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>$k^\circ_{20^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{25^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{30^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{35^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{40^\circ\text{C}}$</u>	<u>E_A</u>
5,68	$3,92 \cdot 10^{-2}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$7,64 \cdot 10^{-2}$	$10,28 \cdot 10^{-2}$	$13,91 \cdot 10^{-2}$	$11,5 \pm 0,3$
10,20	3,11 "	4,40 "	6,02 "	8,29 "	11,16 "	$11,6 \pm 0,2$
18,37	2,19 "	3,05 "	4,18 "	5,77 "	7,89 "	$11,7 \pm 0,3$
26,53	1,46 "	2,01 "	2,78 "	3,79 "	5,15 "	$11,5 \pm 0,2$
30,64	1,21 "	1,69 "	2,36 "	3,19 "	4,36 "	$11,7 \pm 0,2$
39,15	$8,71 \cdot 10^{-3}$	1,22 "	1,71 "	2,36 "	3,19 "	$11,9 \pm 0,2$

TABLA VII (CONTINUACION)

Constantes de velocidad, k° ($M^{-1}min^{-1}$) y Energía de Activación E_A (Kcal mol^{-1}) a $I=0$ para el agua y las mezclas terbutanol-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>$k^\circ_{20^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{25^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{30^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{35^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{40^\circ C}$</u>	<u>E_A</u>
0,00	$5,36 \cdot 10^{-2}$	$7,55 \cdot 10^{-2}$	$10,26 \cdot 10^{-2}$	$14,21 \cdot 10^{-2}$	$19,24 \cdot 10^{-2}$	$11,6 \pm 0,3$
2,94	4,33 "	6,11 "	8,48 "	11,60 "	15,60 "	$11,7 \pm 0,2$
5,29	3,94 "	5,50 "	7,61 "	10,29 "	13,85 "	$11,4 \pm 0,2$
10,00	3,06 "	4,18 "	5,70 "	7,69 "	10,17 "	$11,0 \pm 0,1$
14,60	2,40 "	3,29 "	4,49 "	6,06 "	8,14 "	$11,1 \pm 0,1$
16,90	2,06 "	2,86 "	4,07 "	5,59 "	7,58 "	$11,9 \pm 0,3$
21,49	1,67 "	2,38 "	3,41 "	4,72 "	6,45 "	$12,3 \pm 0,3$

TABLA VII (CONTINUACION)

Constantes de velocidad, k° ($M^{-1} \text{min}^{-1}$) y Energía de Activación E_A
 (Kcal mol^{-1}) a $I=0$ para las mezclas sacarosa-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>$k^\circ_{20^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{25^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{30^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{35^\circ\text{C}}$</u>	<u>$k^\circ_{40^\circ\text{C}}$</u>	<u>E_A</u>
10,7	$5,39 \cdot 10^{-2}$	$7,49 \cdot 10^{-2}$	$10,41 \cdot 10^{-2}$	$14,16 \cdot 10^{-2}$	$19,14 \cdot 10^{-2}$	$11,6 \pm 0,1$
18,6	5,69 "	7,99 "	10,96 "	15,02 "	20,35 "	$11,6 \pm 0,1$
32,7	6,11 "	8,58 "	11,77 "	15,96 "	21,93 "	$11,6 \pm 0,3$
44,9	6,39 "	9,04 "	12,50 "	17,07 "	23,10 "	$11,7 \pm 0,2$
50,5	6,34 "	8,92 "	12,34 "	16,86 "	22,97 "	$11,7 \pm 0,1$
60,5	6,77 "	9,59 "	13,63 "	18,63 "	25,51 "	$12,1 \pm 0,3$

TABLA VII (CONTINUACION)

Constantes de velocidad, k° ($M^{-1}min^{-1}$) y Energía de Activación E_A
 (Kcal mol^{-1}) a I=0 para las mezclas acetonitrilo-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>$k^\circ_{20^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{25^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{30^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{35^\circ C}$</u>	<u>$k^\circ_{40^\circ C}$</u>	<u>E_A</u>
6,02	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$3,83 \cdot 10^{-2}$	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$7,30 \cdot 10^{-2}$	$9,98 \cdot 10^{-2}$	$11,8 \pm 0,07$
10,76	1,76 "	2,49 "	3,49 "	4,80 "	6,64 "	$12,1 \pm 0,1$
20,23	$7,04 \cdot 10^{-3}$	1,05 "	1,55 "	2,23 "	3,11 "	$13,6 \pm 0,4$
28,73	4,32 "	$6,43 \cdot 10^{-3}$	$9,72 \cdot 10^{-3}$	1,42 "	2,05 "	$14,2 \pm 0,3$
32,86	3,36 "	5,21 "	8,04 "	1,19 "	1,75 "	$15,0 \pm 0,3$
41,12	2,61 "	4,00 "	6,19 "	$9,40 \cdot 10^{-3}$	1,35 "	$15,1 \pm 0,4$
49,39	2,18 "	3,39 "	5,11 "	7,73 "	1,12 "	$14,9 \pm 0,3$

TABLA VII (CONTINUACION)

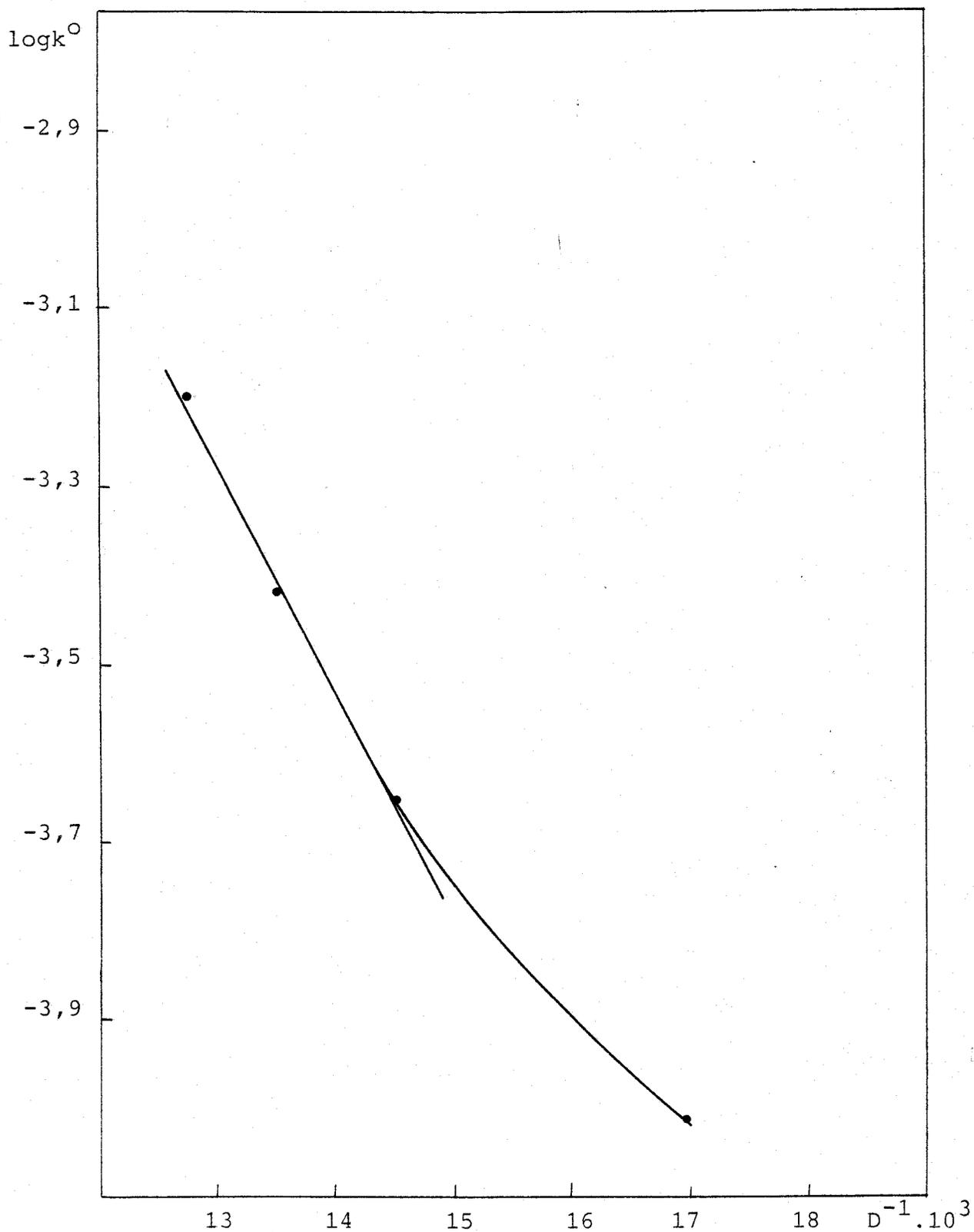
Constantes de velocidad, k° ($M^{-1}min^{-1}$) y Energía de Activación, E_A (kcal mol $^{-1}$) a I=0 para las mezclas etanol-agua.

<u>%peso codis.</u>	<u>$k_{15^\circ C}^\circ$</u>	<u>$k_{20^\circ C}^\circ$</u>	<u>$k_{25^\circ C}^\circ$</u>	<u>$k_{28^\circ C}^\circ$</u>	<u>E_A</u>
0,00	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-2}$	$5,99 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-2}$	$12,4 \pm 0,3$
7,89	1,79 "	2,59 "	3,62 "	4,43 "	$12,0 \pm 0,3$
16,55	1,09 "	1,58 "	2,23 "	2,71 "	$12,1 \pm 0,4$
33,44	$4,49 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	1,16 "	$12,5 \pm 0,5$

Como puede observarse en las figuras 19 a 23, en las que se ha representado el logaritmo de la constante de velocidad, corregida a fuerza iónica cero, frente a la inversa de la constante dieléctrica, las desviaciones de la teoría electrostática siguen manteniéndose tanto cualitativa como cuantitativamente, aunque aparecen algo atenuadas.

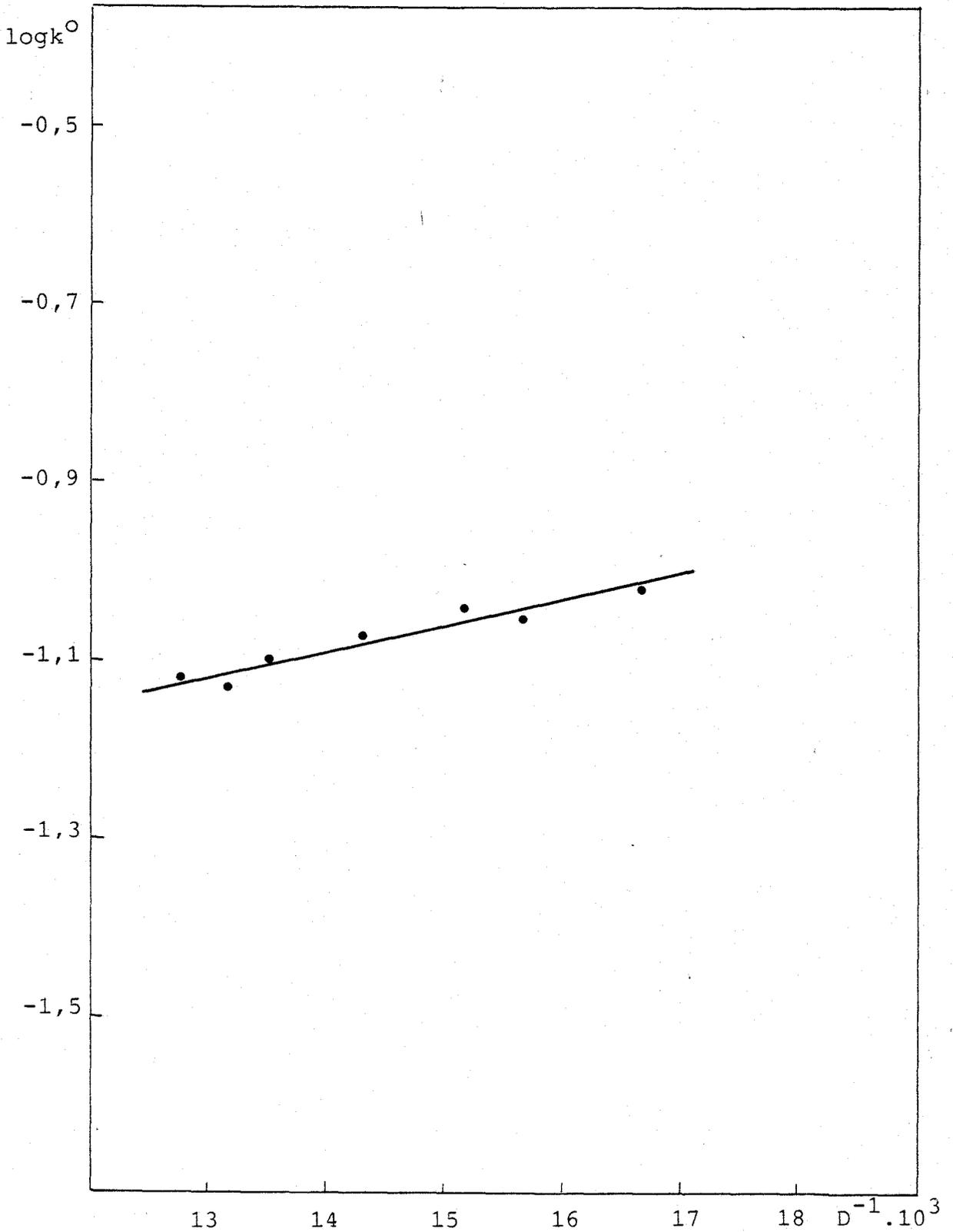
Análogamente, las representaciones de la -- energía de activación, obtenidas a partir de los valores de k^0 , -- frente a la inversa de la constante dieléctrica, figuras 24 a 28, muestran las mismas anomalías existentes antes de la corrección, no siendo tampoco atribuibles a la variación de la constante dieléctrica con la temperatura. Este hecho ya había sido observado por Hyne, (54). Según el autor, se han realizado numerosos intentos para explicar el comportamiento anómalo de la energía de activación sobre la base de una dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura. Para ello, se han medido lo que se denominan energías de activación "isodieléctricas": en lugar de -- mantener constante la proporción del codisolvente al variar la -- temperatura, se modifica dicha proporción a fin de conservar invariable la constante dieléctrica. Sin embargo, como afirma Hyne, esta explicación proporciona una interpretación parcial de las -- variaciones de la energía de activación. La incapacidad del modelo electrostático para explicar los resultados experimentales, -- corrobora la afirmación de Hudson, (55), de que los tratamientos basados únicamente en consideraciones de tipo electrostáticas, -- en las que el disolvente se considera como un continuo, no permi

-Fig.19-



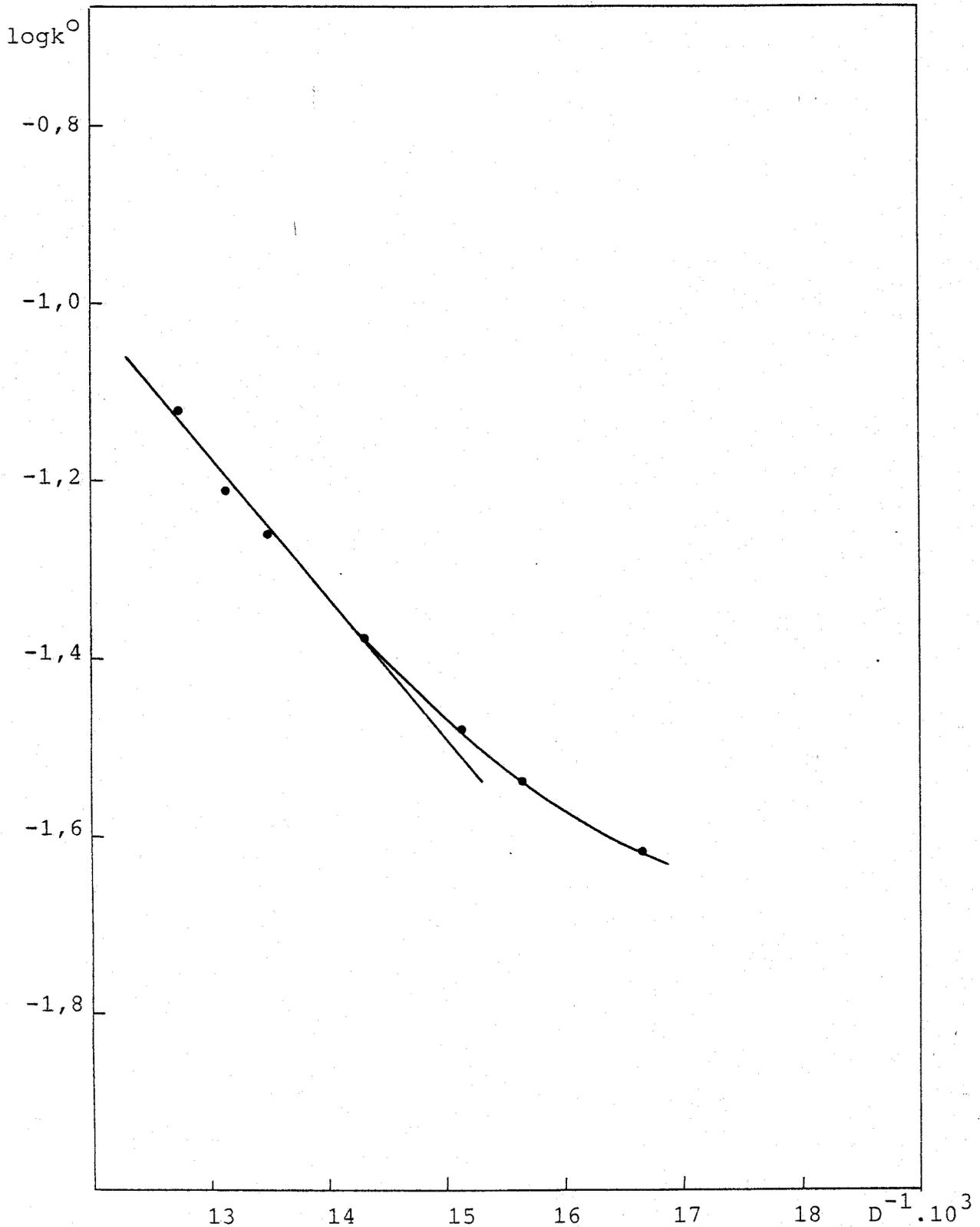
Variación de $\log k$ (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla etanol-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.20-



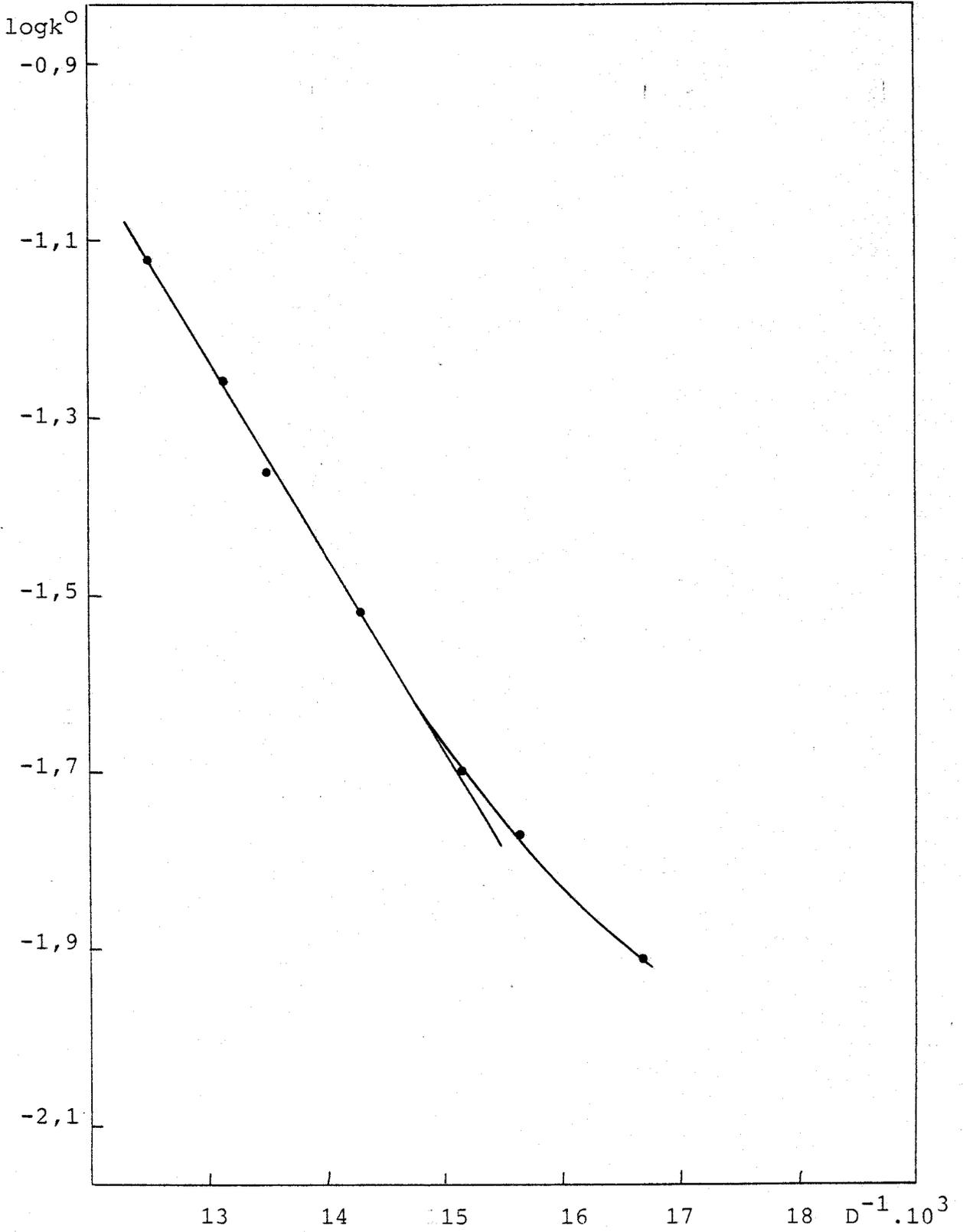
Variación de $\log k$ (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla sa
carosa-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.21-



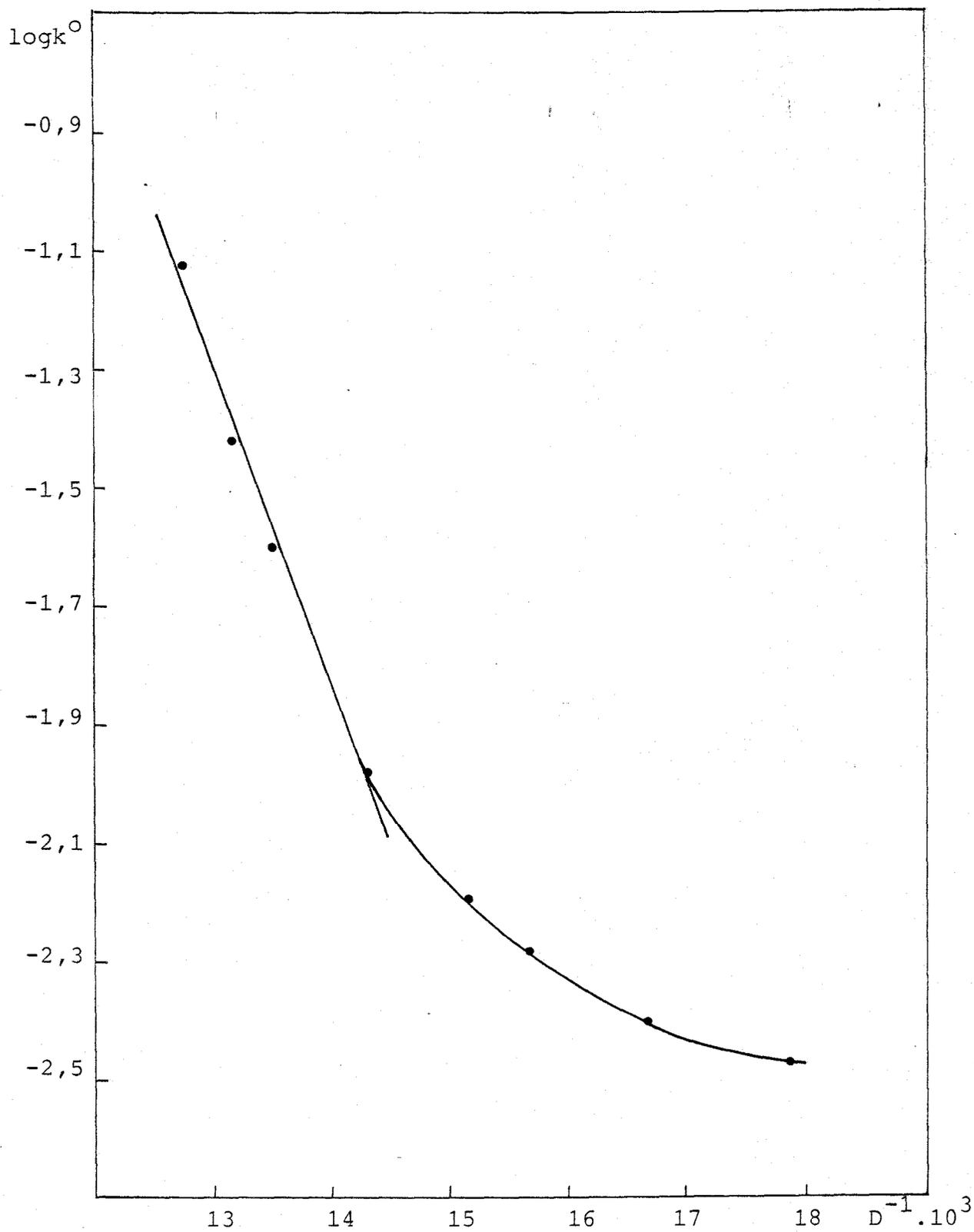
Variación de $\log k$ (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla terbutanol-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.22-



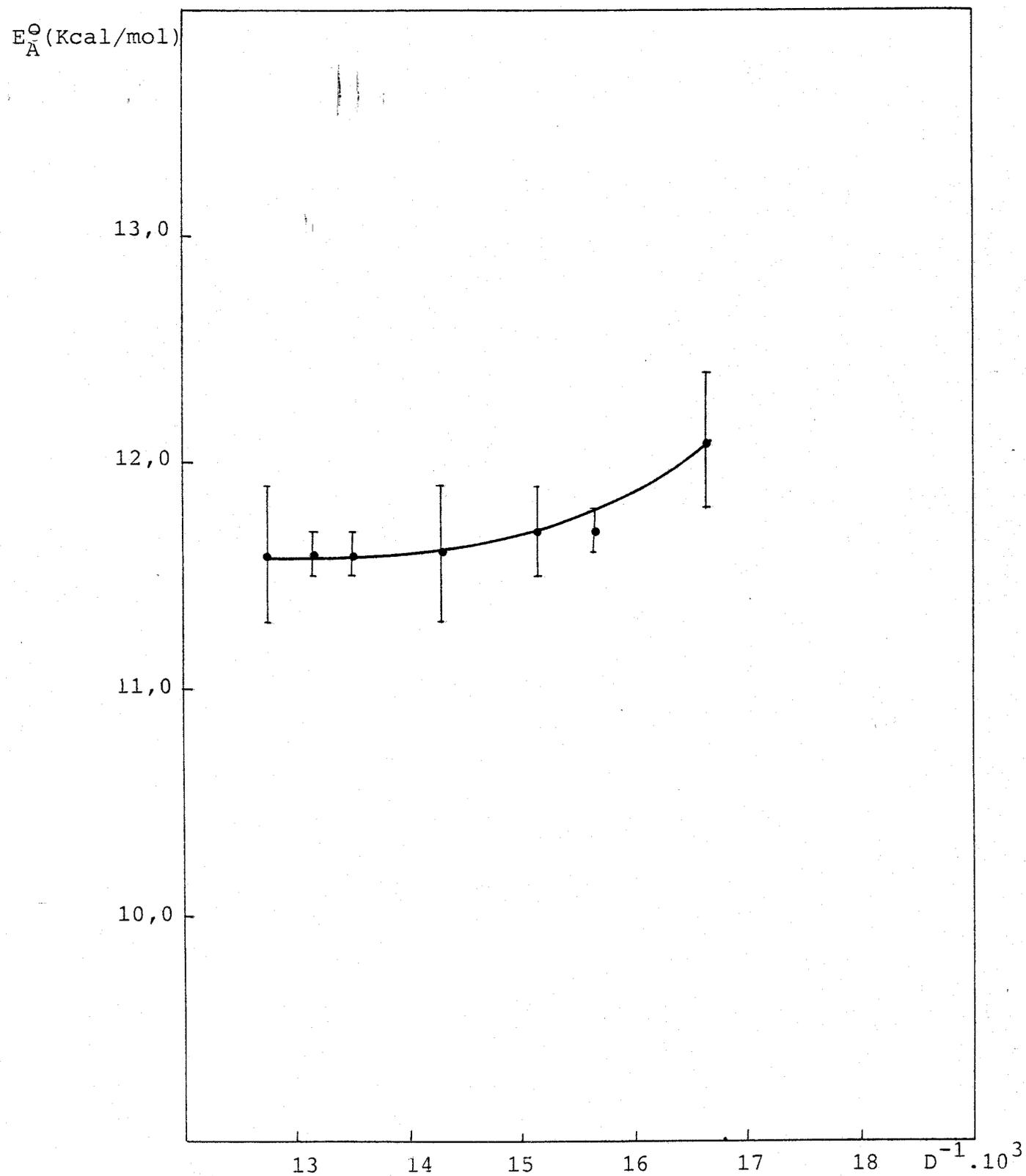
Variación de $\log k$ (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla me tanol-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.23-



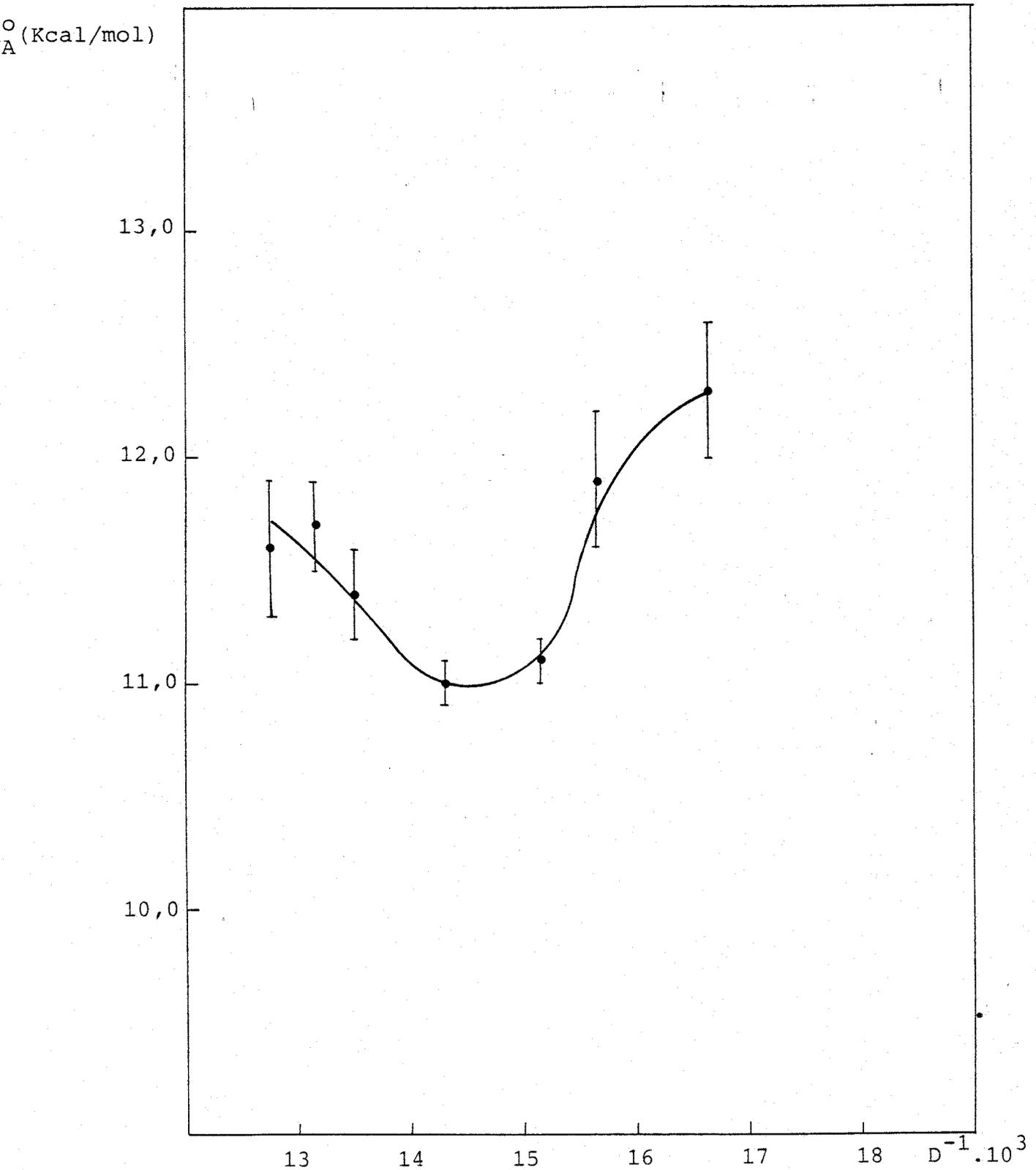
Variación de $\log k$ (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla ACN-agua a $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.24-



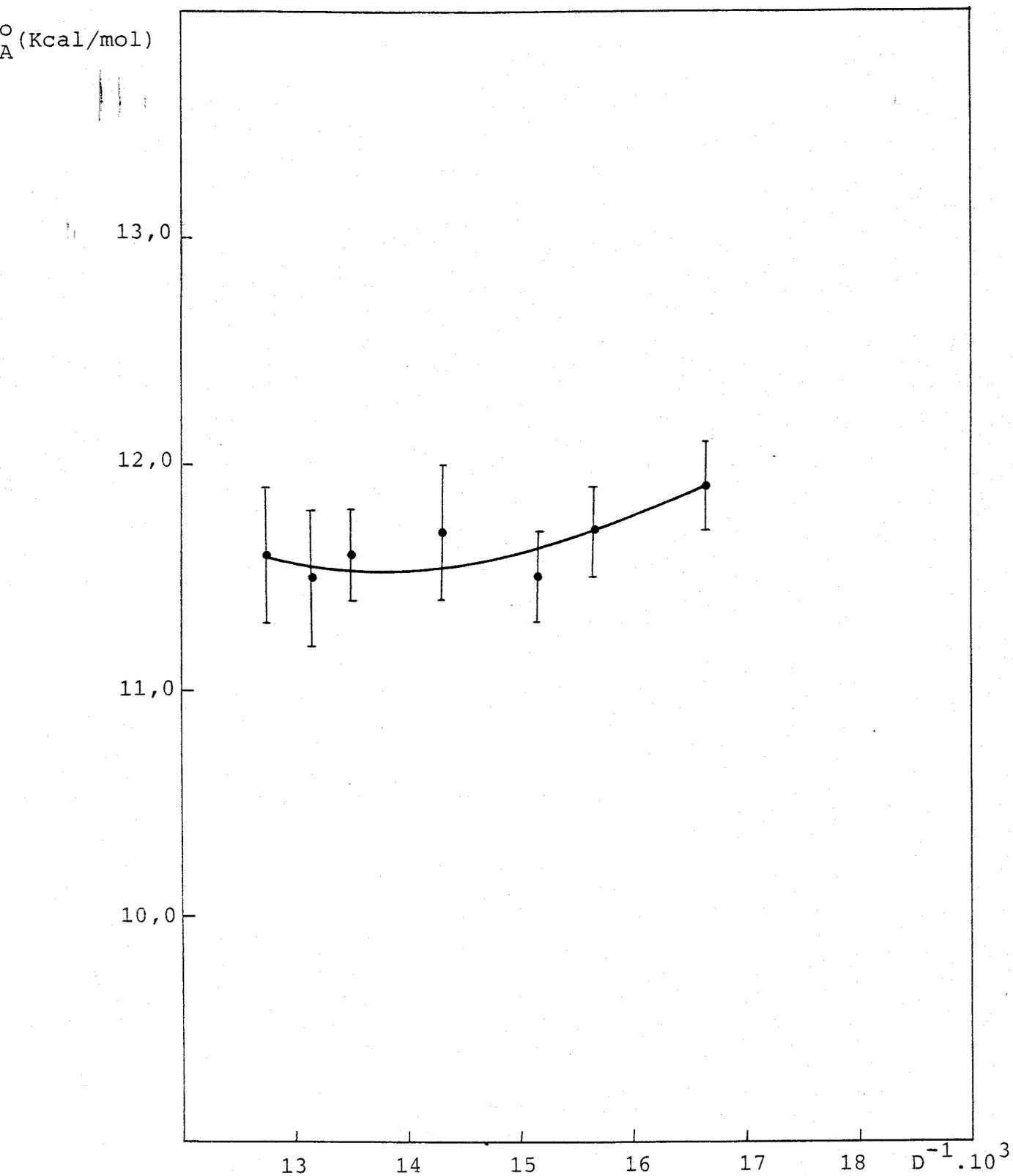
Variación de la E_A (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla sa-
carosa-agua .

-Fig.25-



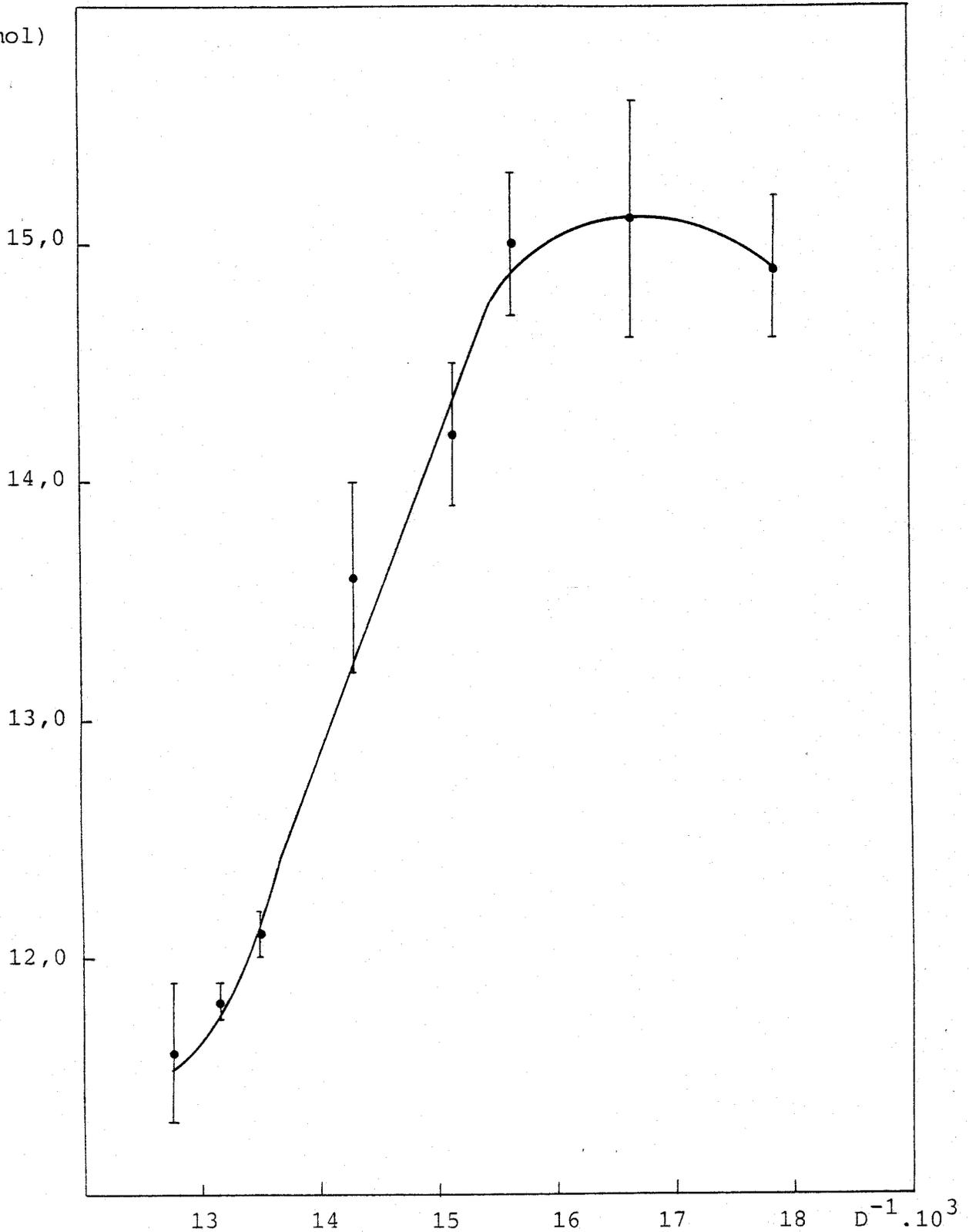
Variación de la E_A (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla terbutanol-agua.

-Fig.26-



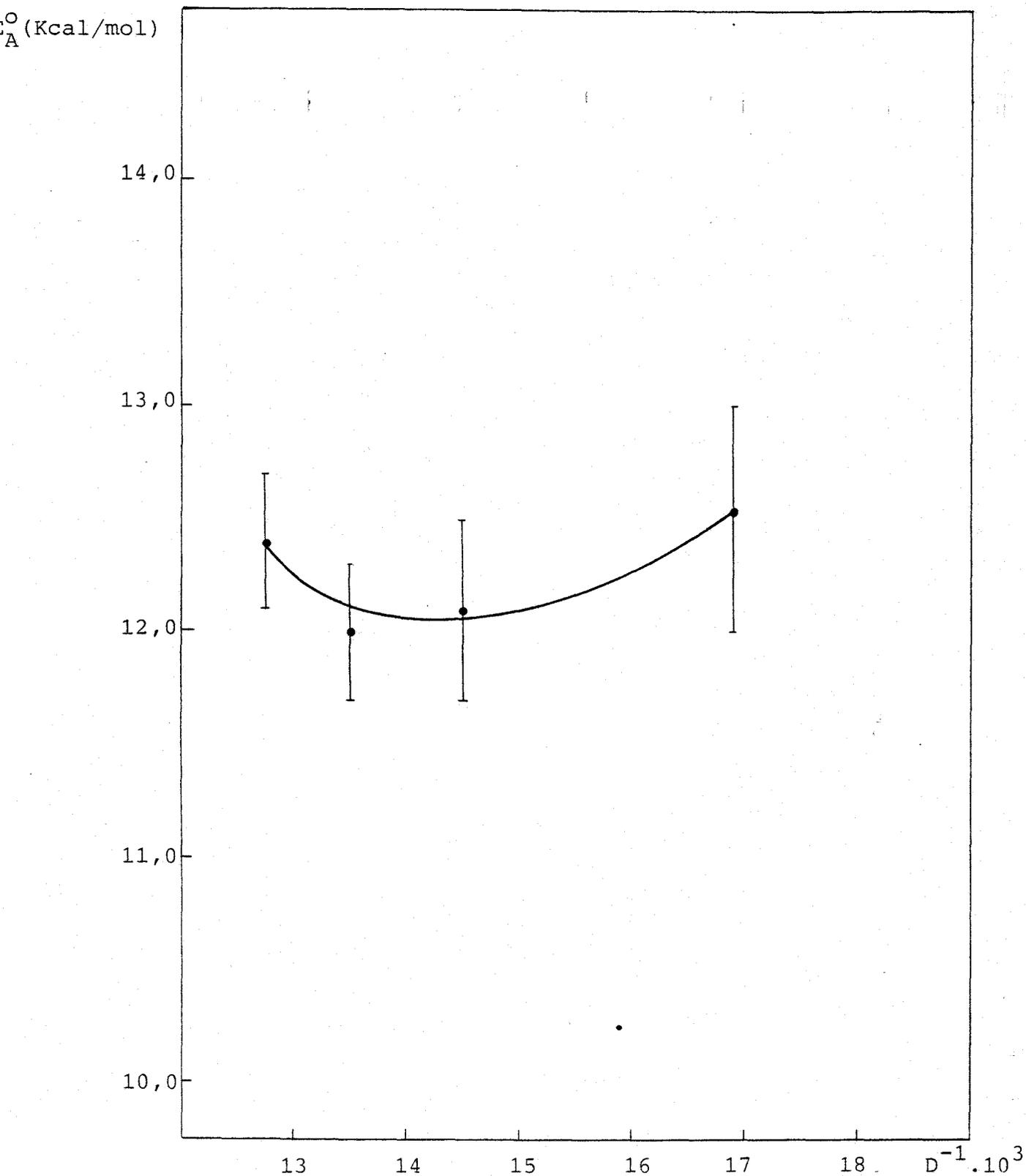
Variación de la E_A (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla me
tanol-agua.

-Fig.27-



Variación de la E_A (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla ACN-agua.

-Fig.28-



Variación de la E_A (a $I=0$) frente a D^{-1} para la mezcla etanol-agua.

ten predecir el efecto del disolvente, ni siquiera de forma cualitativa, en la mayoría de los casos.

Antes de entrar en lo que hemos denominado modelos químicos, se considerará la aplicación de una hipótesis muy utilizada en la bibliografía para explicar los resultados experimentales en reacciones entre iones: la formación de pares iónicos. En el caso que nos ocupa, diversos autores, (30), (24), (25), postulan la formación del par KS_2O_8^- , el cual sería más efectivo para producir cambios químicos que el ión $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$. En principio, una disminución de la constante dieléctrica del medio favorecería la interacción entre iones de distinto signo y, por tanto, la existencia del par KS_2O_8^- . Ello tendría como consecuencia, si la formación de pares iónicos fuera determinante en la reactividad, un aumento de la velocidad de reacción al disminuir la constante dieléctrica del medio. Con idea de no realizar especulaciones sobre la existencia o no de pares iónicos en el medio de reacción, se han determinado las constantes de disociación del par KS_2O_8^- en los distintos medios a constante dieléctrica 76 y a temperatura de 298°K. Las constantes de asociación entre el ión I^- y el ión K^+ no se han obtenido, porque dicha asociación no parece ser de utilidad a la hora de explicar los resultados experimentales.

El objetivo perseguido al hacer igual la constante dieléctrica en todos los medios es múltiple: en primer lugar, las interacciones de largo alcance entre iones serán aproximadamente las mismas en las distintas mezclas. Por otra

parte, de acuerdo con los tratamientos electrostáticos del fenómeno de asociación iónica, las constantes de asociación correspondientes a la formación de pares iónicos entre los reactivos y los contraiones deben ser también similares. Finalmente, dado que la proporción de codisolvente es baja en todos los casos -- (la constante dieléctrica es 76 en todas las mezclas ensayadas) es de esperar que el entorno próximo de los reactivos no sea -- muy diferente. Con todo ello, se podría pensar, en principio, -- que se daría una reactividad muy similar en todos los casos.

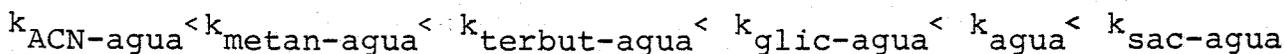
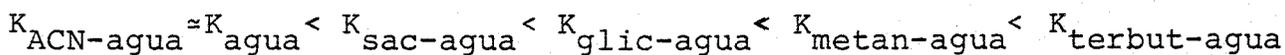
La realidad, como puede verse en la tabla adjunta no corresponde, sin embargo, con esta previsión teórica:

TABLA VIII

<u>Medio</u>	<u>K_a (M^{-1})</u>	<u>$k(M^{-1}min).10^2$</u>
agua	11±3	24,70
agua-metanol	98±6	19,05
agua-terbutanol	109±3	21,18
agua-sacarosa	38±6	25,95
agua-ACN	8±2	13,14
agua-glicerina	41±1	22,40

En la tabla anterior, no se ha incluido el valor de la constante de asociación para la mezcla etanol-agua, ya que, como se indicó con anterioridad, los datos de constante de velocidad utilizados han sido tomados de la bibliografía, y el valor de dicha constante a constante dieléctrica de 76 no se ha descrito hasta el presente.

Según se deduce de la tabla VIII, las secuencias de constantes de asociación y de constantes de velocidad son las siguientes:



La posición del agua no es comparable a priori, pues aunque la constante de asociación del par en dicho medio es pequeña y debería darse baja reactividad, hay que tener en cuenta que la constante dieléctrica es mayor que en los otros medios y, por tanto, el acercamiento de los reactivos del mismo signo se vería favorecido. Este argumento, no podría sin embargo justificar la posición del agua en la secuencia de constantes de velocidad, pues si la asociación iónica es el factor que domina la cinética, debería situarse en el extremo inferior de la secuencia, mientras que si son los efectos coulombianos - entre el par iónico KS_2O_8^- y el ión I^- los que la dominan, debería situarse en el extremo superior.

En todo caso, y aún prescindiendo del agua, tampoco coincide la secuencia de constantes de velocidad con la de constantes de asociación para los otros medios estudiados. Por otra parte, los pares iónicos deberían dar un incremento en la velocidad de reacción al disminuir la constante dieléctrica, hecho que no sucede como se puede ver al comparar las constantes de velocidad para una mezcla dada, excepto la sacarosa, a distintos valores de constante dieléctrica.

Naturalmente, lo anteriormente expuesto está basado en la idea de que la situación de los reactivos, en lo que respecta a su entorno próximo, no debe ser muy diferente de unos medios a otros. No obstante, es probable que éste sea el caso puesto que en todas las mezclas el componente mayoritario es el agua. Por otra parte, la semejanza del coeficiente de extinción molar del ión triioduro, I_3^- , en las mezclas y en agua, parece estar de acuerdo con esta idea. Puede concluirse pues, que no resulta posible conciliar los datos de asociación iónica con los de reactividad que se han obtenido.

Es por tanto nuestra opinión que, la idea de que la asociación iónica reactivo-cación del medio es determinante de la cinética, si bien en ciertos casos resulta una hipótesis de trabajo adecuada, no puede explicar la totalidad de las situaciones experimentales como ocurre, entre otros casos, con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Una posibilidad sugerida por varios autores, (56), (57), es la de que la solvatación específica u orde

nación del disolvente, juege un papel importante a la hora de determinar el comportamiento de la energía de activación, para valores bajos de la constante dieléctrica. En las mezclas binarias de disolventes, la polaridad de los componentes suele ser bastante diferente, y el concepto de solvatación específica debe tenerse en consideración. Las especies iónicas serán solvatadas por el componente más polar de la mezcla y, por tanto, ni la constante dieléctrica ni la fracción molar darán una idea real del entorno inmediato del soluto.

Cuando se añade el componente menos polar, la composición del entorno inmediato del ión no seguirá la del medio. Dicho de otra manera, el soluto "no notará" el cambio en la composición del medio hasta que se alcance una concentración suficiente del componente menos polar, capaz de superar la selectividad del soluto por el componente más polar. Admitiendo estas suposiciones, y la bastante cuestionada, (58), (59), de que el estado de transición está en equilibrio con el disolvente, si el estado de transición tiene mayor carácter iónico que el estado inicial, se producirá un mínimo en la energía de activación, dependiendo la profundidad del mismo del tipo de disolvente.

En este sentido, y ya dentro de los modelos químicos, existe una aproximación simple usada fundamentalmente por los químicos orgánicos, que consiste en establecer una correlación de parámetros cinéticos (generalmente el logaritmo de la constante de velocidad o la entalpía libre de acti-

vación) 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. De hecho, la constante dieléctrica describe la facilidad del disolvente para separar cargas eléctricas y orientar sus moléculas dipolares. No obstante, la suma de interacciones soluto-disolvente es mucho más extensa y complicada e incluye además de las puramente coulombianas, interacciones direccionales entre dipolos, dipolos inducidos, fuerzas de dispersión, interacciones solvofóbicas, enlaces de hidrógeno etc..

Obviamente, tal definición de la polaridad de un disolvente no puede medirse por una propiedad física individual como la constante dieléctrica. Por ello, se han introducido las llamadas escalas empíricas de polaridad del disolvente, 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 realice es de hecho una comparación con el proceso de referencia.

Es conveniente hacer mención en este punto a los trabajos de Kosower, (60). 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-metoxi carbonil 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)

$$Z = h c \lambda_m^{-1} N = 2,859 \cdot 10^5 \lambda_m^{-1} \quad (\lambda \text{ en } \text{Å})$$

para llevar un mol de la sustancia de referencia, disuelta en un disolvente determinado, desde el estado electrónico fundamental al primer estado excitado. 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 la transición y, por tanto, el valor de Z . Un valor alto de Z corresponde pues a disolventes de alta polaridad.

Análogamente, Reichardt y colaboradores, (61), han propuesto un parámetro E_T que mide el desplazamiento, inducido por el disolvente, del máximo de absorción de la betaína 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 , (60). Asimismo, hay linealidad entre el logaritmo de la constante de velocidad de algunas ---

reacciones orgánicas y Z y E_T , (62), (63), aunque no se han dado interpretaciones definitivas a estas relaciones.

Además de los parámetros comentados, basados en medidas espectroscópicas, se hará uso en el presente -- trabajo de un parámetro empírico, definido por Grunwald y Winstein en 1948, (64), a partir de medidas cinéticas. Dichos autores encontraron que la solvolisis S_N1 del cloruro de terbutilo experimenta una fuerte aceleración por efecto de determinados disolventes, y así definieron un poder ionizante mediante la siguiente ecuación:

$$\log k = \log k_0 + Y \quad (\text{XII})$$

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 substrato, la ecuación XII queda:

$$\log k = \log k_0 + m Y \quad (\text{XIII})$$

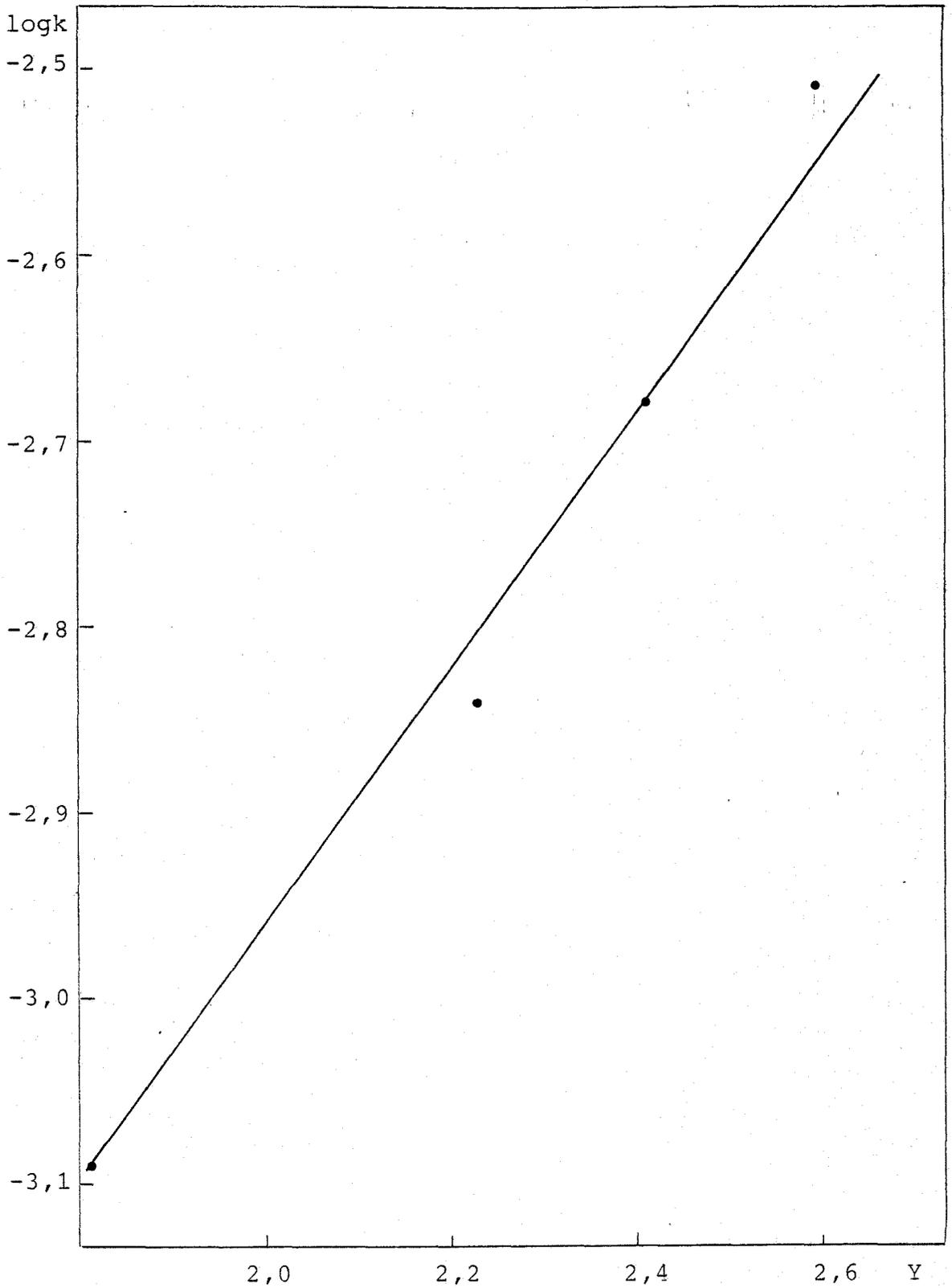
donde m mide la sensibilidad de $\log k$ a Y . Las escalas de valores de Y y de m se han establecido tomando $Y=0$ para una mezcla con un 80% en volumen de etanol-agua, y $m=1$ para el cloruro de

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, (65), 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.

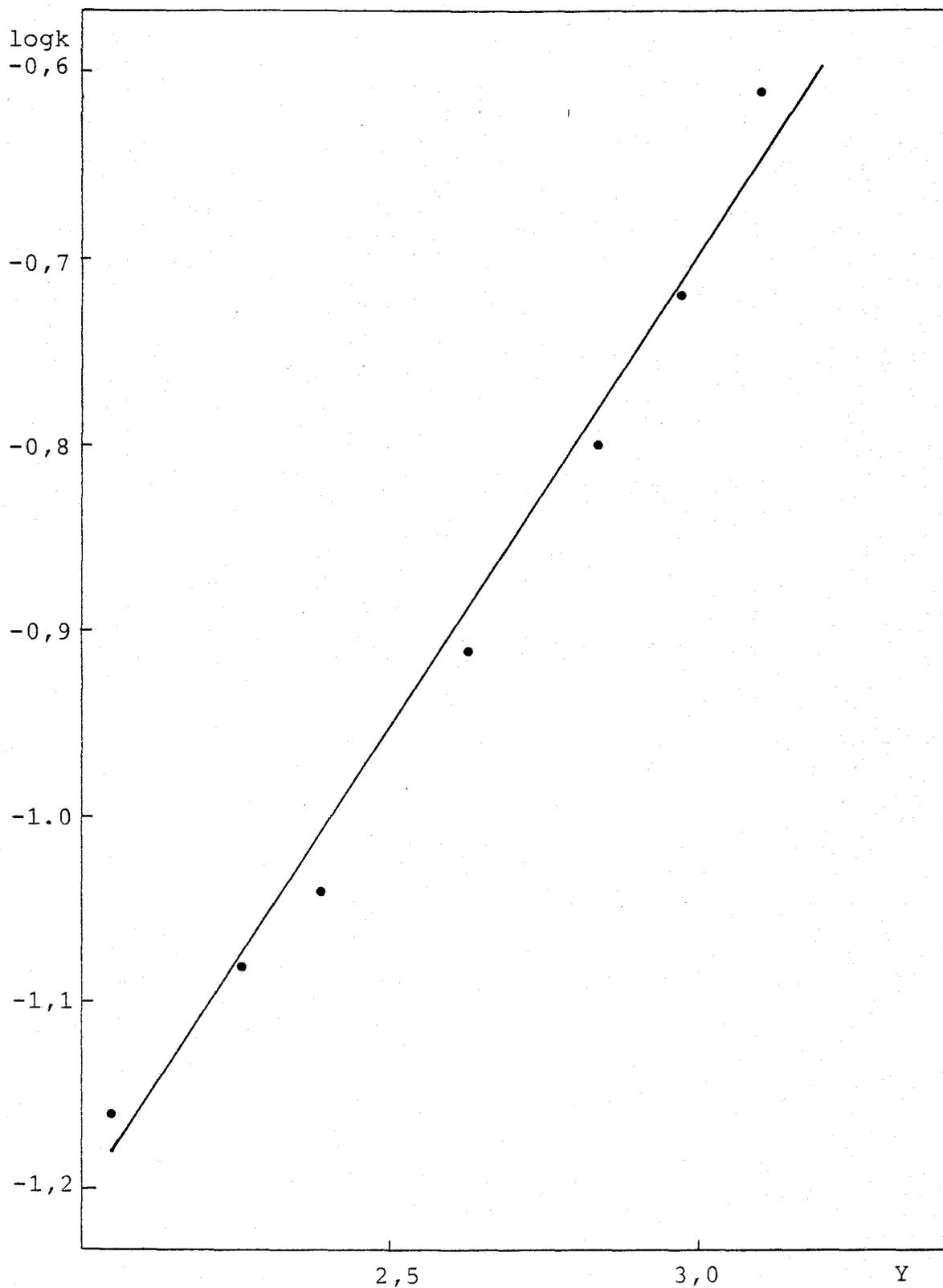
La dificultad que se presenta a la hora de correlacionar las constantes de velocidad con parámetros empíricos adecuados, es la escasez de éstos para mezclas disolvente orgánico-agua. A pesar de ello, se ha establecido la correlación en los casos que ha sido posible, (60), (66). Como puede observarse en las figuras 29 a 32, se produce, como era de esperar, un aumento de la constante de velocidad al aumentar la polaridad del disolvente. No obstante, figuras 31 y 32, existe una tendencia en las distintas mezclas a formar líneas separadas, hecho que ha sido asimismo observado por otros autores, (65). Ello indica, que algún otro factor intrínseco a la mezcla de disolventes y que varía de una mezcla a otra, debe ser de importancia a la hora de determinar la reactividad en los diferentes medios, y que dicho factor, no aparece reflejado en los parámetros empíricos de polaridad. Según Scatchard, (67), este factor podría estar relacionado con la estructura molecular de los componentes del disolvente.

-Fig.29-



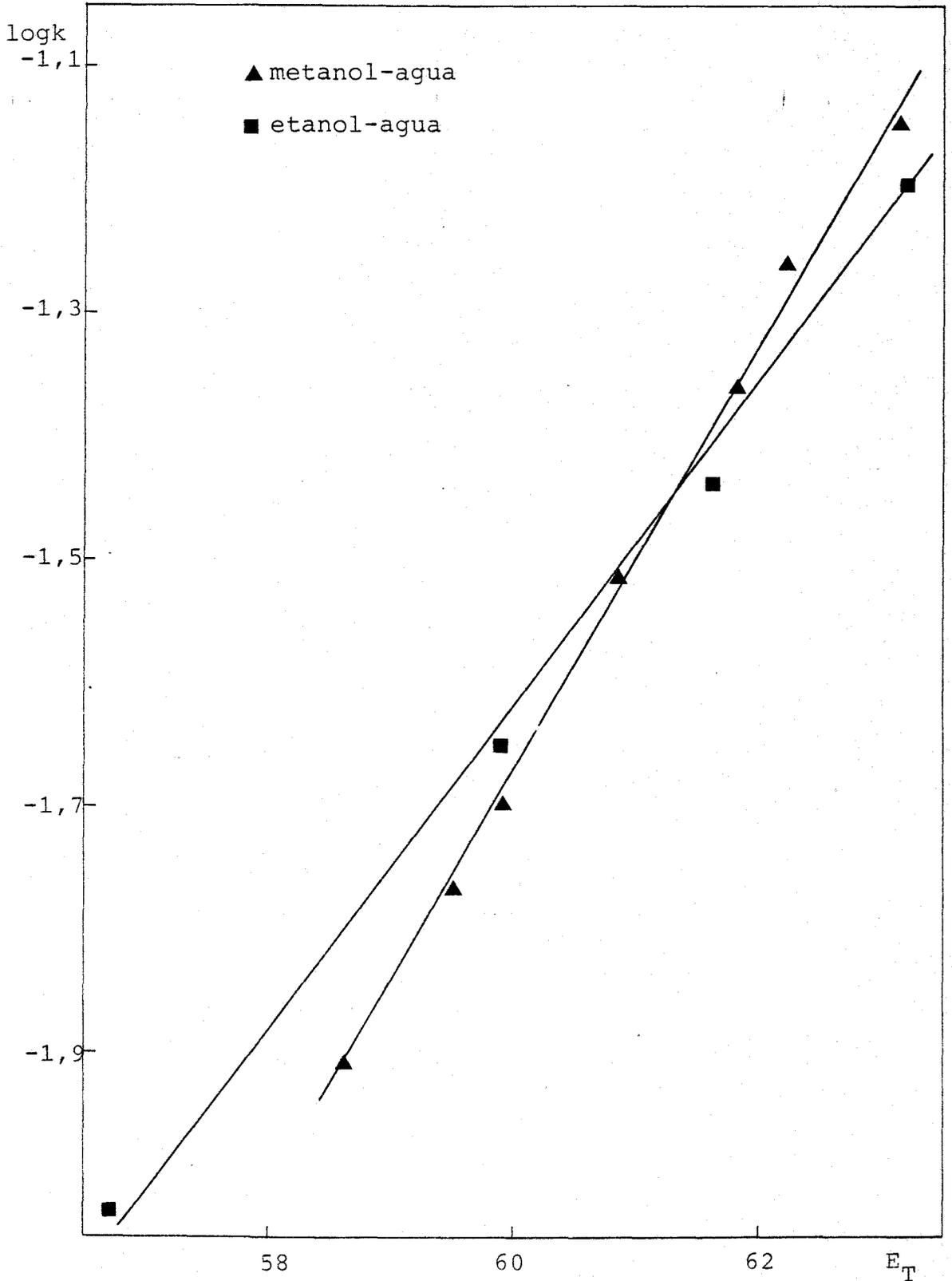
Variación de $\log k$ frente al parámetro de Grunwald-Winstein.
para la mezcla etanol-agua. a $T=298^{\circ}\text{K}$.

-Fig.30-



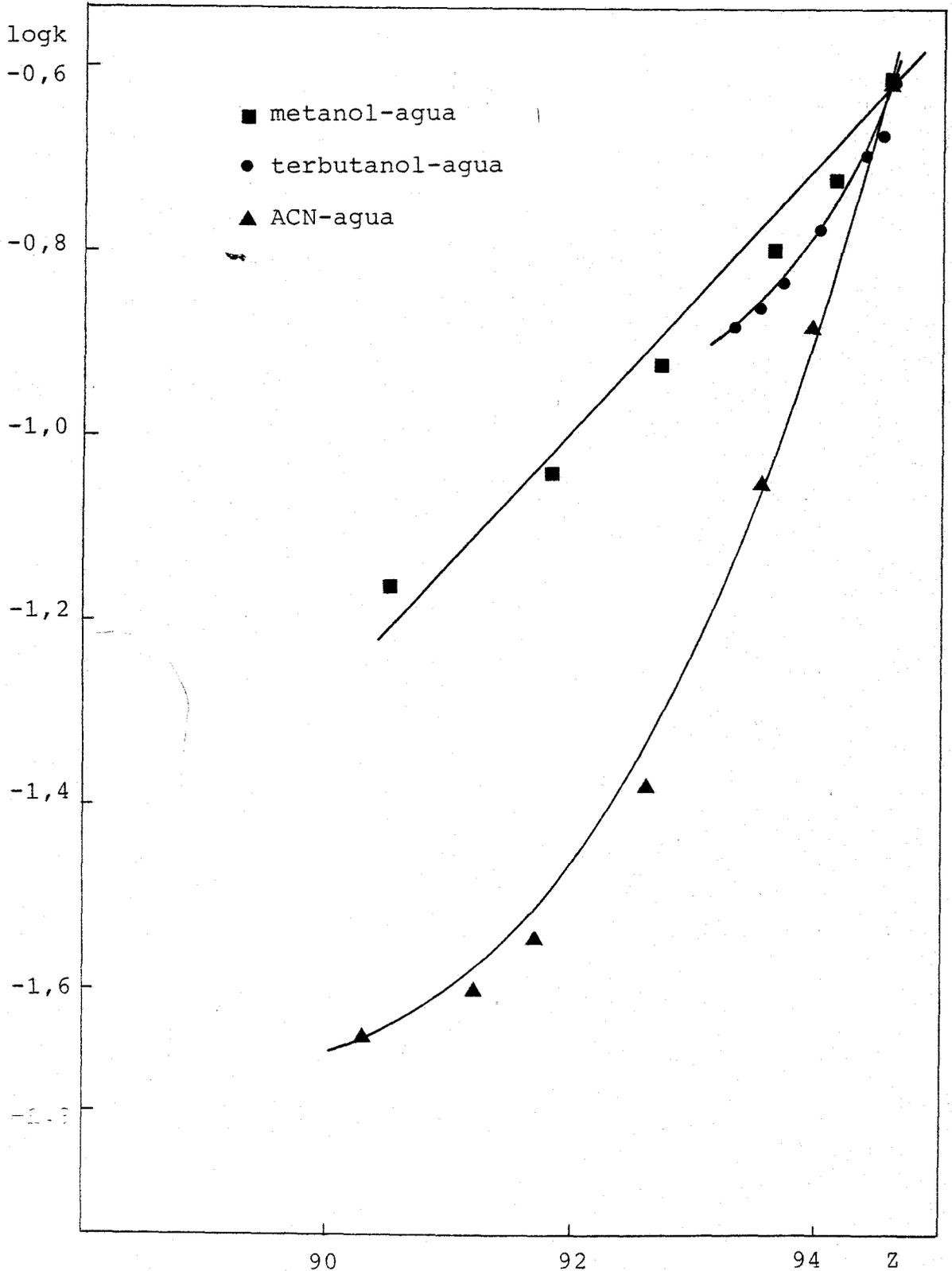
Variación de $\log k$ frente al parámetro de Grunwald-Winstein para la mezcla metanol-agua a $T=298^{\circ}\text{K}$.

-Fig.31-



Variación de logk para las mezclas metanol-agua y etanol-agua frente al parámetro de Reichardt, $T=298^\circ\text{K}$.

-Fig.32-



Variación de $\log k$ para las mezclas metanol, terbutanol y ACN con agua frente al parámetro de Kosower a $T=298^{\circ}\text{K}$.

El hecho de trabajar en mezclas binarias de agua-disolvente orgánico, ofrece la posibilidad de cambios continuos en la red tridimensional de enlaces de hidrógeno del agua, por incremento gradual de la fracción molar del componente orgánico. Si el codisolvente es totalmente miscible con el agua, se producirán grandes cambios en las propiedades del disolvente. Puesto que el cambio en la energía libre de los reactivos, debido a la adición del codisolvente, será distinto del cambio en la energía libre del estado de transición, se producirá una variación en la velocidad y en los parámetros de activación.

Muchos de los procesos químicos estudiados en mezclas disolvente orgánico-agua, muestran efectos de compensación entalpía-entropía de activación al variar la fracción molar de agua. Estos cambios entalpía-entropía están frecuentemente acompañados por variaciones mucho mas moderadas en la energía libre. Es muy probable que el efecto compensador entalpía-entropía sea una manifestación termodinámica de cambios en las interacciones agua-disolvente orgánico.

Elgy y Wells, (50), estudiando la velocidad de sustitución de la 2,2'-bipiridina sobre Ni^{2+} acuoso en mezclas agua-dimetilsulfóxido ricas en agua, observaron variaciones complejas en los valores de la entalpía y entropía de activación que eran imágenes especulares. Según los autores, este comportamiento contrasta marcadamente con el encontrado

para dichos parámetros en las mezclas agua-metanol, (68), agua-etanol, (69), y agua-terbutanol, (68), en las que aparecen extremos bien definidos a bajas fracciones molares de disolvente orgánico, y en particular, en las zonas en las que las propiedades físicas de las mezclas presentan valores extremos. Estas propiedades están, a su vez, relacionadas con las características estructurales de las mismas. Por ejemplo, la entalpía y la entropía, cambiada de signo, de activación presentan máximos a fracción molar 0,2-0,25 en agua-metanol, 0,08 en agua-etanol y 0,004 en agua-terbutanol. Todas estas regiones corresponden a valores de fracción molar para los que el volumen molar parcial del codisolvente muestra un mínimo, (70), el cual, según los autores, se observa en la región donde los grupos alquílicos del codisolvente inducen la máxima formación de estructura en el agua.

Caldin, (71), observa mínimos análogos al estudiar la reacción del ión Ni^{2+} con bipyridilo, desplazándose dichos mínimos a menores fracciones molares de alcohol al pasar de metanol-agua a terbutanol-agua. Según Robertson y Sugamori, (72), la cantidad de alcohol compatible con una estructura tridimensional casi acuosa, depende directamente del tamaño del grupo alquílico. Los valores extremos de estas propiedades se observan a concentraciones de alcohol tanto mas bajas cuanto mayor sea el tamaño del grupo alquílico (hidrófobo) de la molécula.

Para la mezcla agua-dimetilsulfóxido consi

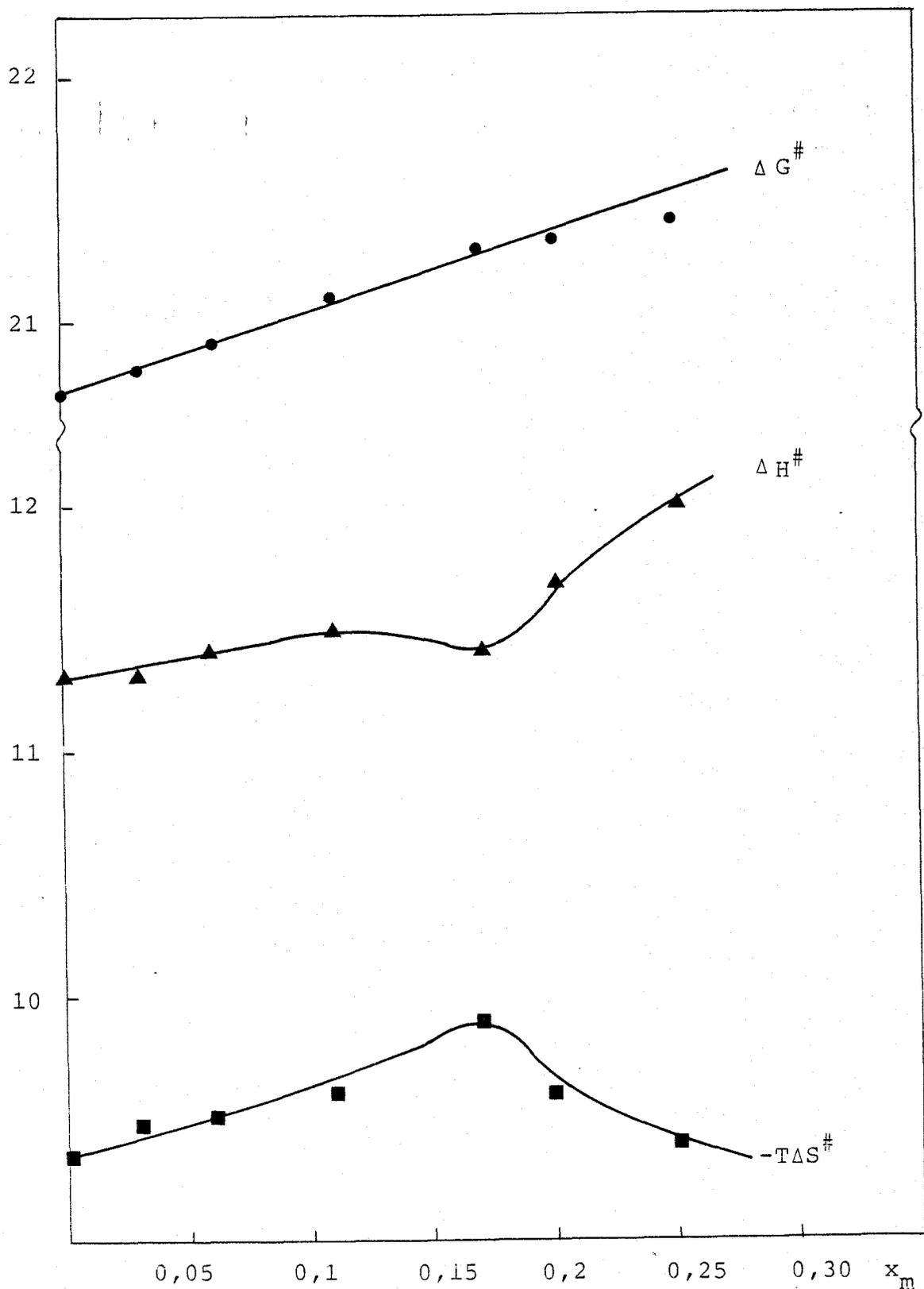
derada con anterioridad, se observan valores extremos en las propiedades físicas a fracción molar 0,35, (73), que es el límite superior usado por los autores en el trabajo.

Arnett y colaboradores, (74), sugieren que las variaciones anómalas de la entalpía y entropía de activación se deben a una combinación del efecto del disolvente sobre el estado inicial y el estado de transición. Burgess, (75), se manifiesta asimismo en este sentido, interpretando los resultados experimentales para la reacción entre el peroxidisulfato y el $\{Fe(bipy)_2(CN)_2\}$ en metanol-agua, suponiendo que los efectos sobre el estado de transición son mucho mayores que sobre el estado inicial.

Como se muestra en las figuras 33 a 38, en las que se han representado ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ frente a la fracción molar del componente orgánico, para la reacción que nos ocupa, se observan en todos los casos, excepto para la mezcla sacarosa-agua, límites bien definidos para la entalpía y entropía de activación que, evidentemente, se compensan produciendo una variación lineal de la entalpía libre de activación. Las zonas donde se presentan los extremos coinciden, aproximadamente, con aquéllas en las que las propiedades de las mezclas muestran peculiaridades, (68), (69), (76), (77), (78), lo que está de acuerdo con las consideraciones realizadas con anterioridad.

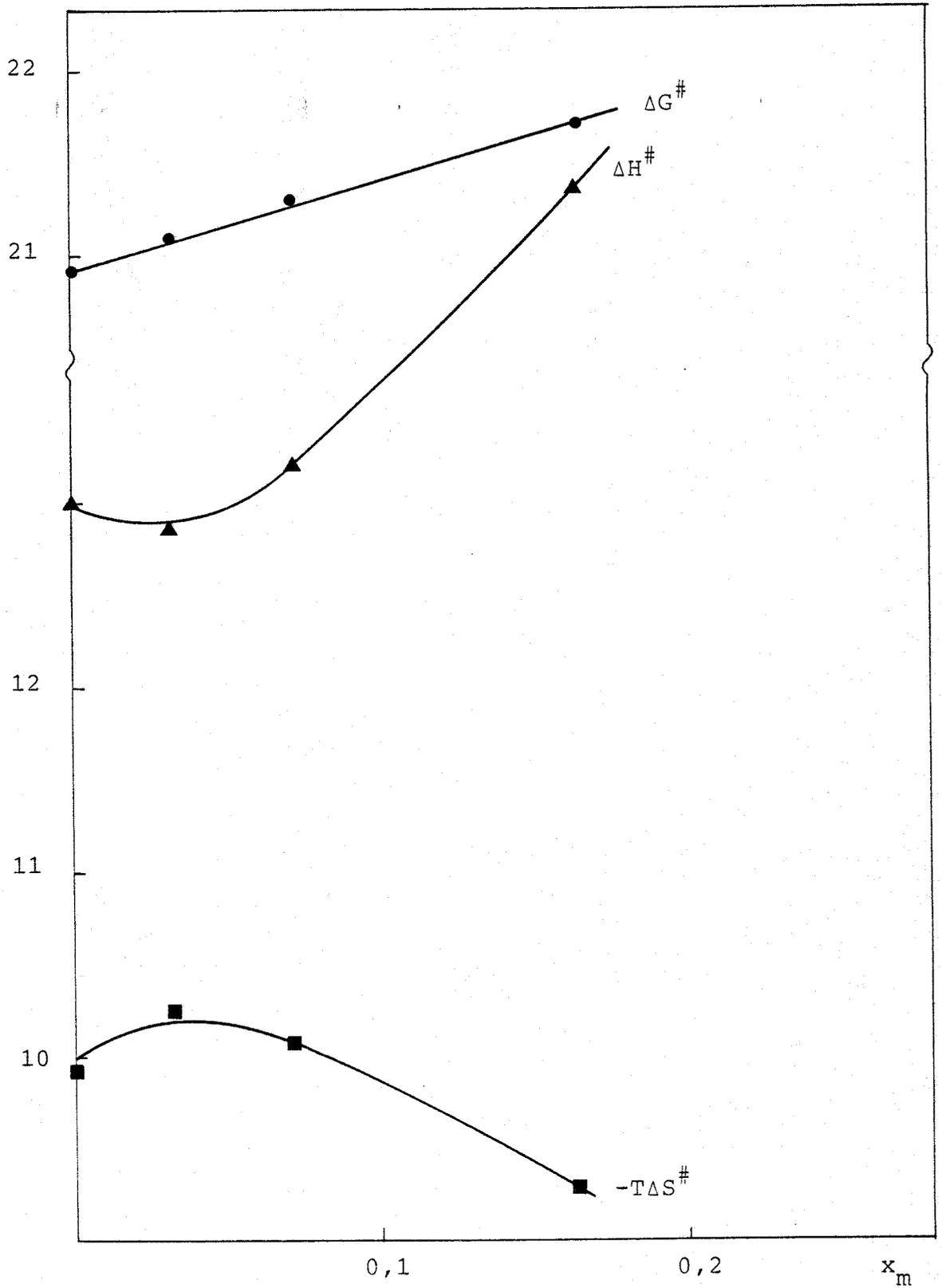
Por tanto, un importante aspecto de cualquier discusión sobre la reactividad en disolventes mixtos constituidos por agua y un codisolvente, es la forma en que la inte-

-Fig.33-



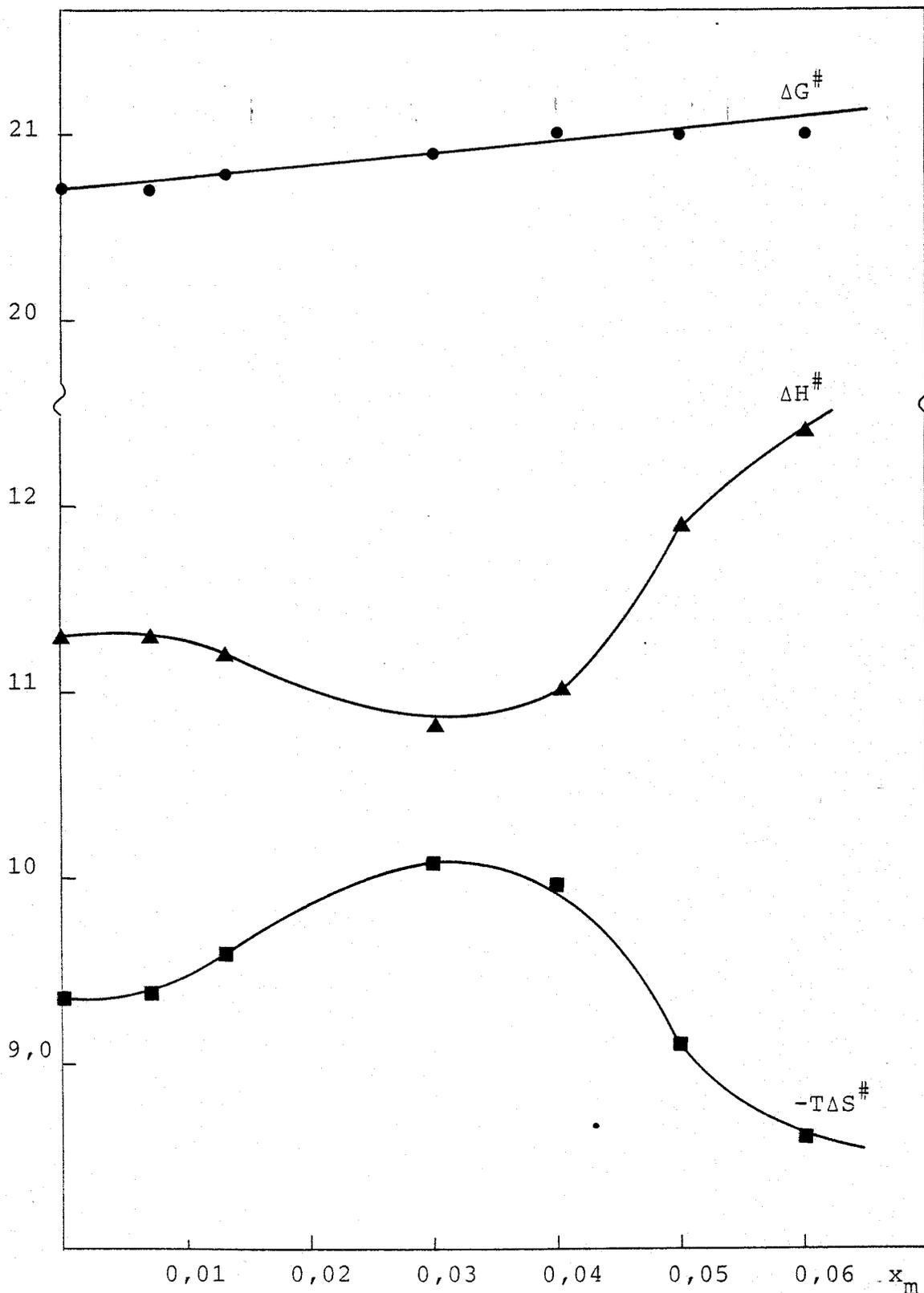
Variación de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ frente a la fracción molar de metanol.

-Fig.34-



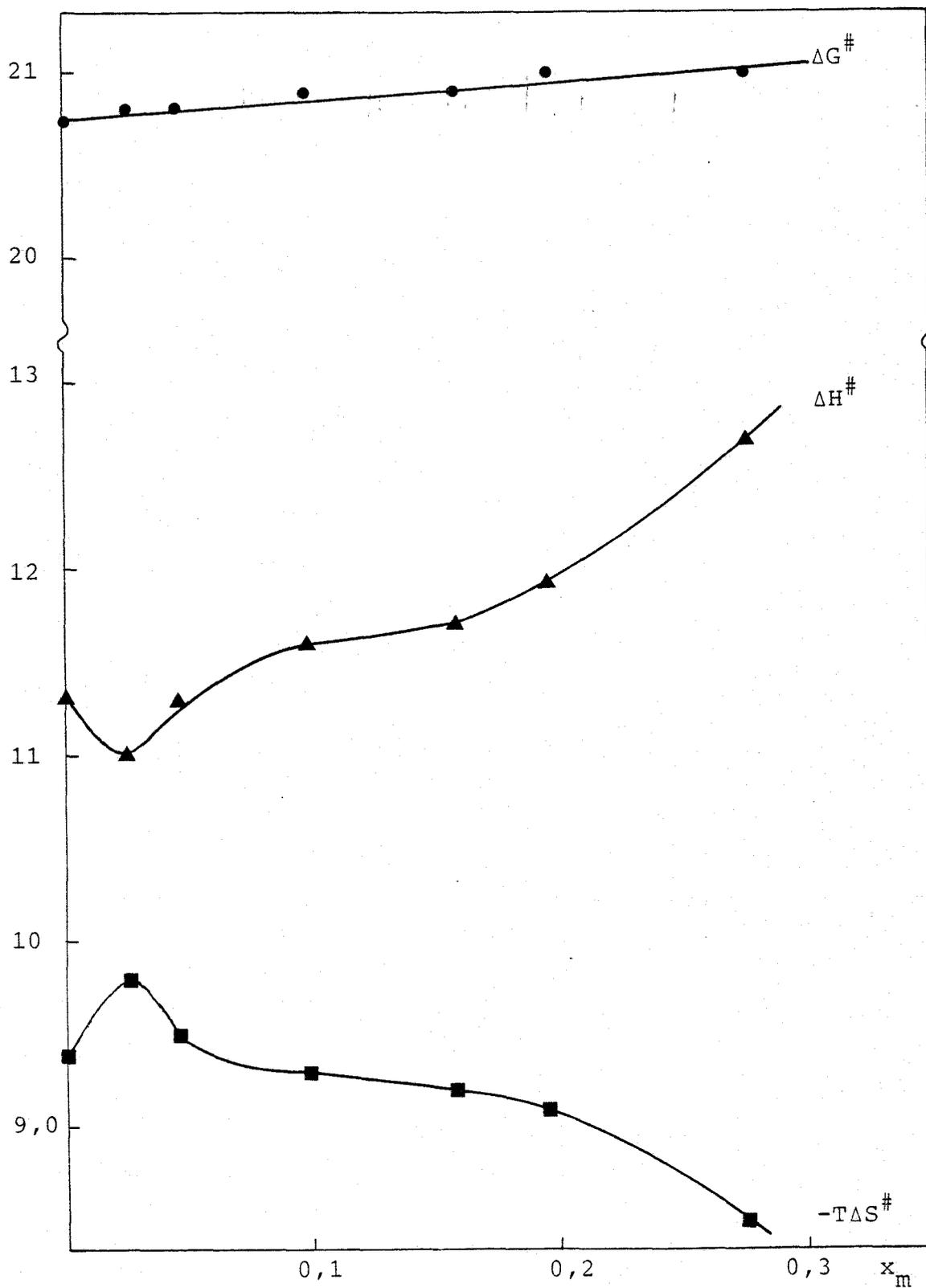
Variación de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ frente a la fracción molar de etanol.

-Fig.35-



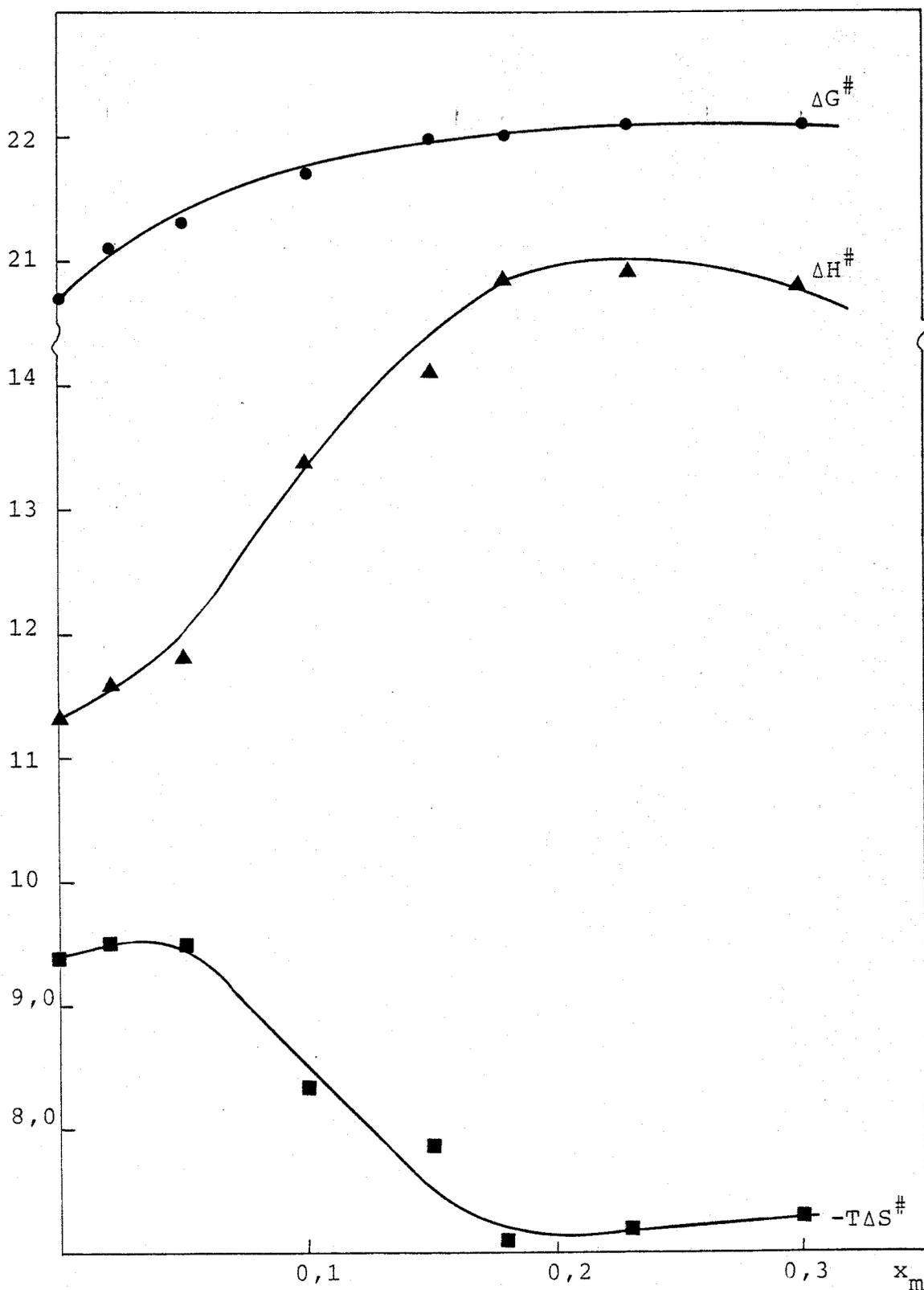
Variación de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ frente a la fracción molar de terbutanol.

-Fig.36-



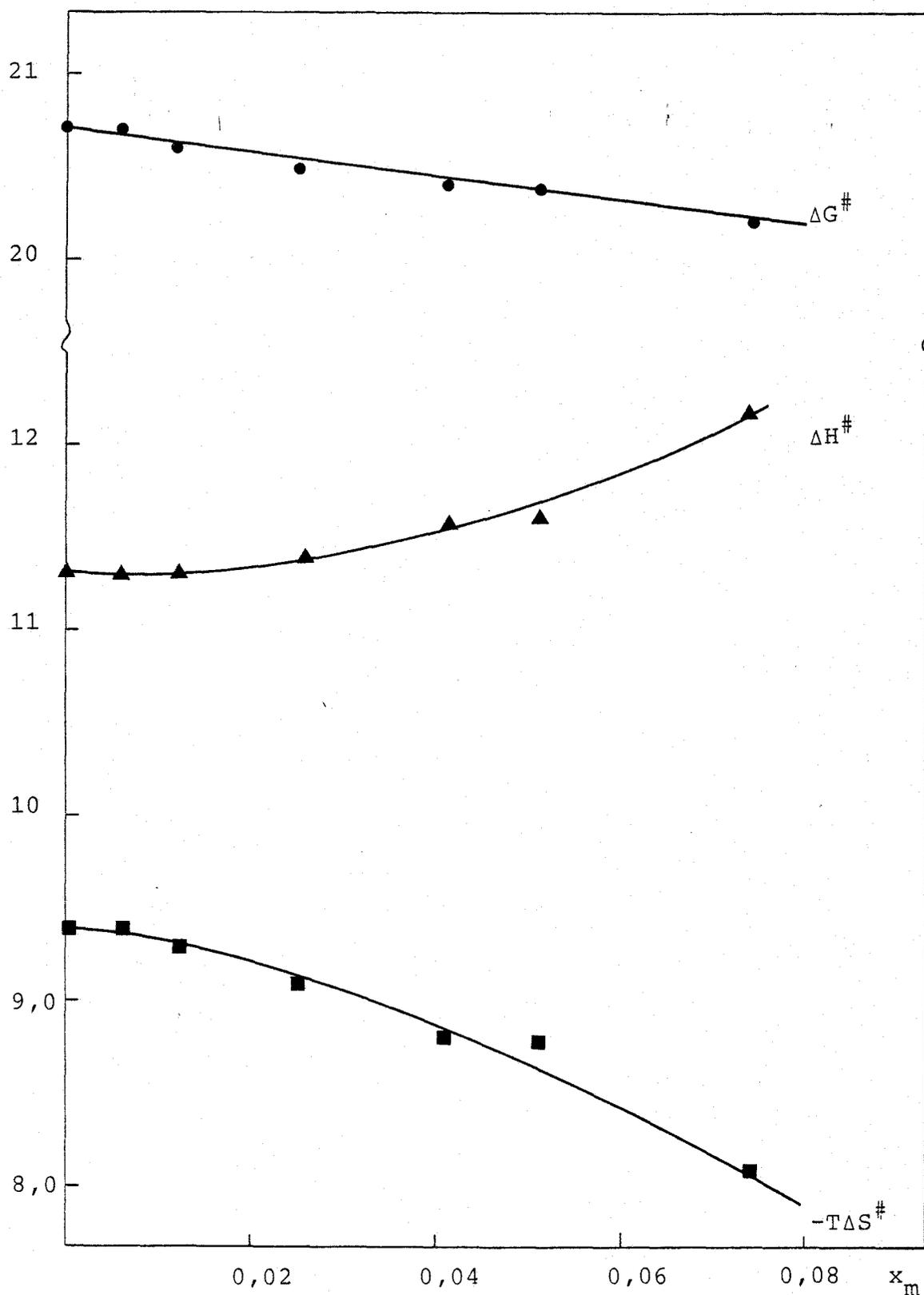
Variación de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ frente a la fracción molar de glicerina.

-Fig.37-



Variación de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ frente a la fracción molar de ACN.

-Fig.38-



Variación de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y $-T\Delta S^\ddagger$ frente a la fracción molar de sacarosa.

racción de los dos componentes de la mezcla tiene lugar. La magnitud y dependencia con la composición de esta interacción es difícil de establecer con precisión. No obstante, puede obtenerse una indicación de la misma considerando las propiedades termodinámicas de las mezclas, en particular sus energías libres, entalpías y entropías de exceso, que informan sobre la extensión en que las propiedades de una mezcla dada difieren de la mezcla ideal a la misma presión y temperatura. Con arreglo a estas propiedades termodinámicas, Burgess, (79), clasifica las mezclas agua-disolvente orgánico de la forma siguiente:

A) Mezclas típicamente acuosas, (T.A.).-

En estas mezclas, el codisolvente tiende a ocupar los huecos existentes en la estructura tridimensional del agua, facilitando la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua próximas a las cavidades que ocupan las moléculas de codisolvente, es decir, la hidratación hidrofóbica. La formación de estas esferas de hidratación hidrofóbica alcanza un máximo en la región rica en agua a fracciones molares de agua determinadas por la naturaleza del disolvente orgánico. En algunos casos, la fracción molar que origina un máximo en la estructura del agua se ha denominado "fracción molar mágica". A menores fracciones molares de agua, las propiedades del disolvente tienden a parecerse más a las de las mezclas no acuosas de compuestos polares. En estas mezclas, la energía libre de exceso es positiva, debido a que la contribución entrópica a dicha energía,

que es positiva, supera a la entálpica que es negativa. Es decir, se cumple:

$$|T\Delta S^E| > |\Delta H^E| \quad \text{y por tanto } \Delta G^E > 0$$

Forman este tipo de mezclas con el agua sustancias tales como los alcoholes monofuncionales, los alcanos, las aminas, las cetonas etc. No obstante existen algunas contradicciones. Por ejemplo, aunque la mezcla dioxano-agua es típicamente acuosa, algunos autores sugieren que el dioxano es rotor de estructura, (80).

B) Mezclas típicamente no acuosas, (TNA).-

Estos sistemas de disolventes incluyen disoluciones acuosas de solutos hidrofílicos. Las propiedades de la mezcla están determinadas por las interacciones específicas que dependen de la orientación y por las de corto alcance entre el agua y las posiciones hidrofílicas del componente orgánico. En consecuencia, la magnitud de la ordenación de largo alcance en disolventes típicamente no acuosos, a altas fracciones molares de agua, disminuye en relación con el agua. Las desviaciones respecto a la idealidad de estas mezclas no suelen ser muy marcadas, y no existen, al parecer, evidencias de que en ellas se formen microheterogeneidades como es típico de los fenómenos de hidratación hidrofóbica. En estos casos y en contraste con las mezclas típicamente acuosas, el factor entálpico domina sobre el entrópico, de manera que se cumple:

$$|\Delta H^E| > |T\Delta S^E|$$

Sin embargo, la energía de exceso puede ser mayor o menor que cero. En el primer caso, tenemos las mezclas típicamente no acuo--sas positivas, TNAP, mientras que en el segundo caso, las mez---clas se denominan típicamente no acuosas negativas, TNAN. Ejem--plos de las primeras serían las mezclas agua-dimetilformamida y agua-ACN, y de las segundas las mezclas agua-azúcares, agua-dimetilsulfóxido etc.

Resulta por tanto obvio que los efectos de las mezclas agua-disolventes orgánicos sobre las velocidades de reacción, que reflejan interacciones soluto-disolvente, depende--rán de las interacciones intermoleculares entre las moléculas de disolvente, y serán esencialmente diferentes para los sistemas - típicamente acuosos y típicamente no acuosos.

Existen, por otra parte, en la bibliogra--fía correlaciones entre la reactividad y las propiedades termodi--námicas de las mezclas, (81). Así, Blandamer y Burgess, (82), han puesto de manifiesto que en ciertas reacciones de sustitución, -- existe una buena correlación entre el valor de la energía de exce--so, correspondiente al medio en que se lleva a cabo la reacción, y la energía libre de activación. Aunque observan una tendencia - similar para la reactividad en mezclas típicamente acuosas y típi--camente no acuosas positivas, el comportamiento no es tan claro - en el caso de las típicamente no acuosas negativas estudiadas por los mismos autores.

En nuestro caso, se encuentra también una correlación similar: para las mezclas en las que la energía de -

exceso es positiva, es decir las mezclas metanol-agua, etanol-agua, terbutanol-agua, (78), glicerina-agua, (83) y acetonitrilo agua, (77), (84), se observa un aumento de la energía de activación en relación con el agua, ($\delta_m \Delta G^\ddagger > 0$). Por el contrario para la mezcla sacarosa-agua, para la que la energía de exceso es negativa, (85), (85), se observa que la energía libre de activación es menor que en agua pura ($\delta_m \Delta G^\ddagger < 0$). Puede por tanto concluirse, que existe una correlación entre la reactividad y las propiedades termodinámicas del medio.

En este punto, debe mencionarse que, aunque la mezcla glicerina-agua se eligió inicialmente como perteneciente al grupo de las típicamente no acuosas negativas, (82), el comportamiento cinético en este medio no resultó acorde con ello. De hecho, se observó una disminución de la constante de velocidad al aumentar la proporción de glicerina en el medio, como se había encontrado en el caso de los alcoholes, lo que hizo pensar en la posibilidad de un error de cálculo en los valores de la energía de exceso por los autores antes citados, (82). Esta suposición parece confirmarse por el hecho de que según Carapelluci, (83), la mezcla glicerina-agua pertenece al grupo de las típicamente acuosas. Así pues, la interpretación de los resultados experimentales se hará en el supuesto de que esta mezcla es típicamente acuosa.

Análogamente, se pensó en usar la mezcla dimetilformamida-agua como típicamente no acuosa positiva, con el fin de que la comparación entre los distintos tipos de mezclas -

fuera lo más completa posible. Al igual que se observa en las otras mezclas para las que la energía de exceso es positiva, se produce una disminución de la constante de velocidad al aumentar la proporción del disolvente orgánico. No obstante, las diferencias en las energías de activación, a distintas constantes dieléctricas, quedan dentro del límite del error experimental por lo que no se continuó su estudio.

Según lo comentado anteriormente, puede proponerse una explicación a estos hechos teniendo en cuenta las características estructurales diferentes de las disoluciones que hemos empleado. Según Engberts, (87), las mezclas agua-co-disolvente con energía de exceso positiva están más estructuradas que el agua para composiciones de dichas mezclas en las que el agua es el componente mayoritario, y lo contrario sucede si la energía de exceso es negativa. En las primeras mezclas es de esperar que las velocidades de reorientación y difusión de las moléculas de agua sean menores a las correspondientes en agua pura. En el segundo tipo, lo esperable sería lo contrario. Este es un aspecto de gran interés, porque como ha señalado Caldin, (88), las reacciones en disolución no sólo implican ruptura y formación de enlaces, sino también un movimiento de las moléculas del disolvente que acompañan a estos procesos. En particular, la energía requerida para separar una molécula del disolvente de un punto próximo al lugar de reacción, a fin de facilitar la aproximación del otro reactivo, puede ser en muchos casos una contribución importante a la energía.

Esta energía, naturalmente, debe depender de las características del medio lo que equivale a afirmar que, para cualquier reacción en disolución que no esté controlada por difusión, la energía libre de activación podría descomponerse en la forma, (89):

$$\Delta G^{\#} = \Delta G_E^{\#} + \Delta G_I^{\#}$$

El primer sumando del segundo miembro de la expresión anterior correspondería al proceso de encuentro de los dos reactivos, e incluiría una contribución debida a la reorganización del disolvente a que antes se ha aludido. Por su parte, $\Delta G_I^{\#}$, representa la energía libre de activación intrínseca de la reacción, es decir la debida a los procesos de ruptura y formación de enlace, que dan lugar al complejo activado.

En base a estas ideas, y a las de Frank y colaboradores sobre la solvatación iónica en medio acuoso, (90), (91), Caldin y Bennetto han elaborado un modelo para explicar la influencia de la estructura en la cinética de procesos de sustitución, concretamente en la sustitución de ligandos por moléculas de disolvente en complejos de los metales de transición, (92). Una adaptación del modelo a nuestro caso permitiría explicar la relación reactividad propiedades del medio encontradas. En efecto, en el proceso de acercamiento de los reactivos, algunas moléculas de la segunda zona de solvatación de los iones deberían pasar a la masa de la disolución puesto que de otra forma, sería imposible el contacto entre los reactivos. Admi

tiendo que esta segunda zona es altamente desordenada, (90), (91), Caldin y Bennetto postulan que la situación de las moléculas del medio (agua+codisolvente) en la misma, no debe ser muy diferente de la que correspondería a una mezcla ideal. De acuerdo con ello, el proceso

disolvente en la segunda zona \rightarrow disolvente en la masa

supone una variación de energía libre igual a:

$$G_{\text{medio}} - G_{\text{segunda zona}} = (G_{\text{ideal}} + \Delta G^{\text{E}}) - G_{\text{ideal}} = \Delta G^{\text{E}}$$

Por tanto la contribución de esta etapa a $\Delta G_{\text{E}}^{\ddagger}$ será positiva para aquellas mezclas que presentan un ΔG^{E} positivo, y negativa para las que tienen ΔG^{E} negativo. Según esto, la velocidad de reacción debería ser mayor en las mezclas con $\Delta G^{\text{E}} < 0$ que en agua, y menor en las que se produzcan con $\Delta G^{\text{E}} > 0$. Naturalmente, una argumentación de este tipo ha de ser forzosamente cualitativa, ya que no es posible conocer el grado de idealidad de la segunda zona de solvatación. Probablemente, no será el mismo para todos los medios y, por tanto, no puede identificarse ΔG^{E} con la contribución debida a la reorganización del disolvente en el proceso de acercamiento de los reactivos. En otras palabras, no puede afirmarse que cuanto mayor sea ΔG^{E} más lentamente se producirá el proceso, sino simplemente que, en general, un valor positivo de ΔG^{E} contribuirá negativamente a la velocidad de reacción y viceversa. Ello no es sólo debido a que la -

proximidad a la situación ideal de la segunda zona de solvatación puede ser diferente de una mezcla a otra, sino también -- porque la reorganización del disolvente no es el único factor que contribuye al valor de ΔG_E^\ddagger . Así, en un proceso entre iones debe existir una contribución coulombiana a esta parte de la energía libre de activación.

Con excepción de la mezcla sacarosa-agua, las funciones termodinámicas de exceso no muestran una variación simple con la proporción del disolvente orgánico. El caso de la glicerina-agua no se comentará por no disponerse de los valores experimentales necesarios. En el caso de los alcoholes, ΔG^E muestra un máximo e ΔH^E y $T\Delta S^E$ un mínimo dentro del rango de fracción molar estudiado en este trabajo, (78), (93), (94), los cuales se pueden atribuir a fenómenos estructurales. Mientras que la posición del máximo de ΔG^E no se modifica prácticamente al pasar de un alcohol a otro, los mínimos en ΔH^E y $T\Delta S^E$ se desplazan hacia valores menores de las fracciones molares de alcohol al pasar de metanol a terbutanol. Estas peculiaridades aparecen reflejadas en las magnitudes ΔH^\ddagger y en $T\Delta S^\ddagger$ y no así en el valor de ΔG^\ddagger debido al fenómeno de compensación, (95). Según Bennetto e Imani, (96), este hecho se debe a que el camino de reacción seleccionado por los reactivos es el de menor ΔG^\ddagger . No obstante, al ser ésta una magnitud cuyo valor depende de la importancia relativa del enlace y de los factores estructurales del disolvente, puede suponerse que ambos factores originan contribuciones sobre ΔH^\ddagger y $T\Delta S^\ddagger$ que se cancelan,

produciendo un cambio gradual sobre ΔG^\ddagger .

Como se observa en las gráficas 33 a 35, ΔH^\ddagger y $T\Delta S^\ddagger$ presentan mínimos a fracciones molares de alcohol sucesivamente menores al pasar de metanol a terbutanol. En el caso de la mezcla ACN-agua, ΔH^E presenta un máximo y $T\Delta S^E$ un mínimo, (84), aproximadamente en la región de fracción molar a la que corresponde un máximo para ΔH^\ddagger y un mínimo para ΔS^\ddagger . Comparando el comportamiento de los parámetros de activación en estas mezclas con los de la mezcla sacarosa-agua, podría pensarse - que las propiedades estructurales de esta mezcla no sufren modificaciones importantes en el rango de fracción molar estudiado en este trabajo. Ello está de acuerdo con la variación casi lineal de las funciones de exceso de esta mezcla.

En realidad, no debe esperarse un exacto - paralelismo entre ΔH^E y ΔH^\ddagger . Ello se debe a que la variación de ΔH^\ddagger con la composición del disolvente refleja, en realidad, los cambios con dicha composición de la diferencia:

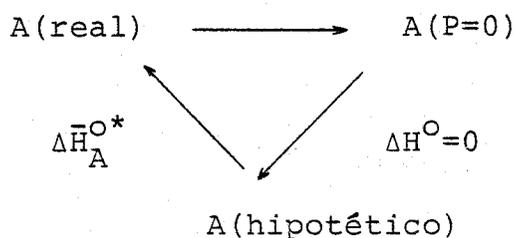
$$H_{CA}^O - H_{R_1}^O - H_{R_2}^O$$

De manera que $\Delta\Delta H^\ddagger = (\Delta H_t^O)_{CA} - (\Delta H_t^O)_{R_1} - (\Delta H_t^O)_{R_2}$

donde t significa transferencia. Por tanto, las variaciones de las entalpías de activación reflejan las variaciones de la entalpía de transferencia (agua-mezcla) de los participantes en la reacción con la composición. Estas variaciones, aunque relacionadas con ΔH^E no son exactamente iguales a esta magnitud y,

por tanto, no puede esperarse, como antes se indicó, un paralelismo exacto entre ΔH^E y $\Delta \Delta H^\ddagger$. Para ver que ello es así, utilizaremos el modelo recientemente propuesto por Feakins y colaboradores, (97).

Considérese un mol de una sustancia A, que será el disolvente de referencia, agua en nuestro caso. Si se vaporiza hasta un estado gaseoso a presión cero es evidente que en este estado final no habrá interacciones moleculares. El paso siguiente es comprimir el gas hasta formar un fluido hipotético con la misma densidad del líquido real, pero en el que no existen interacciones entre moléculas. Esta compresión, si se produce a temperatura constante, es isoentálpica. Finalmente en el fluido hipotético se restablecen las interacciones moleculares con lo que, de nuevo, nos encontraremos en el punto de partida, el fluido real. Este proceso, que implica la formación de enlaces intermoleculares, irá acompañado de una variación de entalpía (eventualmente esta variación de entalpía podría incluir cambios intramoleculares):



$$\Delta \bar{H}_A^{\text{O}^*} = \bar{H}_A^{\text{O}} - \bar{H}_A^{\text{O}^*}$$

(XIV)

donde H_A° es la entalpía del líquido real y $\bar{H}_A^{\circ*}$ la del líquido hipotético. $\Delta\bar{H}_A^{\circ*}$ es negativa y $-\Delta\bar{H}_A^{\circ*}$ puede describirse como la "entalpía de enlace intermolecular" que, por supuesto, es la entalpía de vaporización del líquido real hasta presión cero.

Supóngase ahora que se introduce un soluto en el líquido real. Supondremos que el estado inicial del soluto es un gas a presión cero y que el estado final es una disolución infinitamente diluida del soluto. Esta elección de estado inicial y final permite eliminar las interacciones soluto-soluto en ambos estados. El cambio de entalpía asociado con la formación de la disolución, puede descomponerse finalmente en dos contribuciones. La primera corresponde a los cambios en las interacciones disolvente-disolvente que provoca la introducción del soluto en la disolución, e incluye la entalpía de formación de una cavidad para acomodar al soluto, y cualquier reforzamiento o debilitamiento de las interacciones disolvente-disolvente con origen en la presencia del soluto. Designaremos por ΔH_{11}° a esta contribución. La segunda corresponde a la interacción soluto-disolvente y será designada por ΔH_{12}° . Según eso, la entalpía de solvatación será:

$$(\Delta H_S^{\circ})_A = (\Delta H_{11}^{\circ})_A + (\Delta H_{12}^{\circ})_A \quad (\text{XV})$$

Consideremos ahora con más detalle $(\Delta H_{11}^{\circ})_A$. Un soluto puede suponerse que ocupa una cavidad en la que le rodean n_A° moléculas de disolvente. Para formar dicha cavidad las n moléculas -

de disolvente deben romper ciertos enlaces disolvente-disolvente, dando lugar a un aumento de entalpía $-n_A^O \alpha_A^O \Delta \bar{H}_A^{O*}$, donde α es la fracción de $\Delta \bar{H}_A^{O*}$ asociada a los enlaces rotos. Además, la presencia del soluto causa un reforzamiento o debilitamiento de los enlaces disolvente-disolvente del orden de varios diámetros moleculares. Si N_A^O es el número de moléculas de disolvente afectadas, y si postulamos que la entalpía asociada a este proceso es proporcional a $\Delta \bar{H}_A^{O*}$, esta componente puede ponerse como $-N_A^O \beta_A^O \Delta \bar{H}_A^{O*}$, donde β_A^O es una constante de proporcionalidad (promediada). De acuerdo con estos argumentos:

$$(\Delta H_S^O)_A = (\Delta H_{12}^O)_A - (n_A^O \alpha_A^O + N_A^O \beta_A^O) \Delta \bar{H}_A^{O*} \quad (\text{XVI})$$

Consideremos ahora un disolvente mixto constituido por un componente A y otro B. La entalpía molar media de la mezcla puede expresarse como:

$$\bar{H} = x_A \bar{H}_A + x_B \bar{H}_B \quad (\text{XVII})$$

y la entalpía de exceso

$$\Delta H^E = x_A (\bar{H}_A - \bar{H}_A^O) + x_B (\bar{H}_B - \bar{H}_B^O) = \quad (\text{XVIII})a$$

$$= x_A L_A + x_B L_B \quad (\text{XVIII})b$$

donde \bar{H}_A y \bar{H}_B son las entalpías molares parciales de los componentes en la mezcla y L_A y L_B las entalpías molares parciales relativas de dichos componentes. De acuerdo con (XIV), se cumple:

$$\bar{H}_i^O = \Delta\bar{H}_i^{O*} + \bar{H}_i^{O*} \quad (XIX)$$

y, puesto que dos fluidos ideales se mezclan sin cambio de entalpía

$$\bar{H}_i^* = \bar{H}_i^{O*} \quad (XX)$$

con lo cual

$$\bar{H}_i = \Delta\bar{H}_i^* + \bar{H}_i^{O*} \quad (XXI)$$

con lo finalmente se tiene:

$$\Delta H^E = x_A (\Delta\bar{H}_A^* - \Delta\bar{H}_A^{O*}) + x_B (\Delta\bar{H}_B^* - \Delta\bar{H}_B^{O*}) \quad (XXII)$$

Donde $\Delta\bar{H}_i^*$ es el cambio en la entalpía molar de la especie i al pasar desde el estado de fluido hipotético al de fluido real - (en la mezcla). La expresión (XXII) para la entalpía de exceso refleja, simplemente que la entalpía de mezcla está determinada por los cambios entálpicos provocados por la formación de - los enlaces intermoleculares en la mezcla.

Si un soluto se disuelve en la mezcla AB, habrá n_A moléculas de A y n_B de B en contacto con él, y dicho soluto influirá a N_A moléculas de A y N_B de B. Según eso, la entalpía de solvatación del soluto en la mezcla vendrá dada por:

$$(\Delta H_S)_{AB} = (\Delta H_{12}^O)_{AB} - (\alpha_A n_A + \beta_A N_A) \Delta\bar{H}_A^* - (\alpha_B n_B + \beta_B N_B) \Delta\bar{H}_B^* \quad (XXIII)$$

y la entalpía de transferencia del soluto desde A a la mezcla vendrá dada por:

$$\Delta H_t^{\circ} = (\Delta H_S^{\circ})_{AB} - (\Delta H_S^{\circ})_A = (\Delta H_{12}^{\circ})_{AB} - (\Delta H_{12}^{\circ})_A - (\alpha_A n_A + \beta_A N_A) \Delta \bar{H}_A^* - (\alpha_B n_B + \beta_B N_B) \Delta \bar{H}_B^* + (\alpha_A^{\circ} n_A^{\circ} + \beta_A^{\circ} N_A^{\circ}) \Delta \bar{H}_A^{\circ*} \quad (\text{XXIV})$$

La ecuación anterior representa la entalpía de transferencia exacta del soluto según el modelo.

Para progresar, llegados a este punto, es preciso hacer ciertas suposiciones adicionales. Naturalmente, a partir de aquí, el modelo será más o menos acorde con los sistemas reales según el grado de aproximación que estas suposiciones tengan con el sistema real. Supondremos que se cumple:

$$n_A^{\circ} = n_A + n_B = n_B^{\circ} = n \quad (\text{XXV})$$

$$N_A^{\circ} = N_A + N_B = N_B^{\circ} = N \quad (\text{XXVI})$$

$$\alpha_A^{\circ} = \alpha_A = \alpha_B = \alpha \quad (\text{XXVII})$$

$$\beta_A^{\circ} = \beta_A = \beta_B = \beta \quad (\text{XXVIII})$$

La combinación de la ecuación (XXIV) con (XXV) a (XXVIII), da como resultado:

$$\Delta H_t^{\circ} = (\Delta H_{12}^{\circ})_{AB} - (\Delta H_{12}^{\circ})_A - (\alpha n_A + \beta N_A) \Delta \bar{H}_A^* - (\alpha n_B + \beta N_B) \Delta \bar{H}_B^* + (\alpha n + \beta N) \Delta \bar{H}_A^{\circ*} \quad (\text{XXIX})$$

6

$$\Delta H_t^{\circ} = (\Delta H_{12}^{\circ})_{AB} - (\Delta H_{12}^{\circ})_A - (\alpha n_A + \beta N_A) L_A - (\alpha n_B + \beta N_B) L_B + (\alpha n_B + \beta N_B) (\Delta \bar{H}_A^{\circ*} - \Delta \bar{H}_B^{\circ*}) \quad (\text{XXX})$$

$$L_i = \bar{H}_i - \bar{H}_i^{\circ} = \Delta\bar{H}_i^* - \Delta\bar{H}_i^{\circ*} \quad (\text{XXXI})$$

El efecto de la solvatación preferencial, puede tenerse en cuenta introduciendo los parámetros P_n y P_N , definidos por

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{1}{P_n} \frac{x_A}{x_B} \quad (\text{XXXII})$$

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{1}{P_N} \frac{x_A}{x_B} \quad (\text{XXXIII})$$

$P=1$ equivale a solvatación no preferencial, $P<1$ indica solvatación preferencial por A y $P>1$ preferencial solvatación por B.

Las ecuaciones (XXV) y (XXXII) implican

$$n_A = \frac{n x_A}{x_A + P_n x_B} \quad (\text{XXXIV} a)$$

$$n_B = \frac{n P_n x_B}{x_A + P_n x_B} \quad (\text{XXXIV} b)$$

y análogas ecuaciones para N_A y N_B se pueden obtener de (XXVI) y (XXXIII). Combinando estas ecuaciones con la (XXX) se tiene:

$$\Delta H_t^{\circ} = (\Delta H_{12}^{\circ})_{AB} - (\Delta H_{12}^{\circ})_A - \frac{\alpha n}{x_A + P_n x_B} (x_A L_A + P_n x_B L_B) - \frac{\beta N}{x_A + P_N x_B} \cdot$$

$$\cdot (x_A L_A + P_N x_B L_B) + \left\{ \alpha n \frac{P_n x_B}{x_A + P_n x_B} + \beta N \frac{P_N x_B}{x_A + P_N x_B} \right\} (\Delta \bar{H}_A^{\circ*} - \Delta \bar{H}_B^{\circ*}) \cdot$$

Si, finalmente, postulamos que

$$(\Delta H_{12}^{\circ})_{AB} = \frac{N_A}{N} (\Delta H_{12}^{\circ})_A + \frac{N_B}{N} (\Delta H_{12}^{\circ})_B \quad (\text{XXXVI})$$

(variación lineal de ΔH_{12}° con la composición), se tiene finalmente:

$$\begin{aligned} \Delta H_t^{\circ} = & \frac{P_N x_A}{x_A + P_N x_B} \{ (\Delta H_{12}^{\circ})_{AB} - (\Delta H_{12}^{\circ})_A \} - \frac{\alpha n}{x_A + P_n x_B} (x_A L_A + P_n x_B L_B) - \\ & - \frac{\beta N}{x_A + P_N x_B} (x_A L_A + P_N x_B L_B) + \left(\alpha n \frac{P_n x_B}{x_A + P_n x_B} + \beta N \frac{P_N x_B}{x_A + P_N x_B} \right) \\ & (\Delta \bar{H}_A^{\circ*} - \Delta \bar{H}_B^{\circ*}) \end{aligned} \quad (\text{XXXVII})$$

En el caso de solvatación no preferencial $P_n = P_N = 1$, por tanto la ecuación anterior se simplifica a:

$$\begin{aligned} \Delta H_t^{\circ} = & x_B \{ (\Delta H_{12}^{\circ})_B - (\Delta H_{12}^{\circ})_A \} - (\alpha n + \beta N) \Delta H^E + \\ & + x_B (\alpha n + \beta N) (\Delta \bar{H}_A^{\circ*} - \Delta \bar{H}_B^{\circ*}) \end{aligned} \quad (\text{XXXVIII})$$

6

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_t^{\circ}}{x_B} = & -(\alpha n + \beta N) \frac{\Delta H^E}{x_B} + (\Delta H_{12}^{\circ})_B - (\Delta H_{12}^{\circ})_A + \\ & + (\alpha n + \beta N) (\Delta \bar{H}_A^{\circ*} - \Delta \bar{H}_B^{\circ*}) \end{aligned} \quad (\text{XXXIX})$$

Por tanto, en este caso $\frac{\Delta H_t^{\circ}}{x_B}$ debería variar linealmente con $\frac{\Delta H^E}{x_B}$.

Si hay solvatación fuertemente preferencial por A se llega a:

$$\Delta H_t^{\circ} = -(\alpha n + \beta N) L_A$$

en cuyo caso ΔH_t° variará linealmente con L_A .

La aplicación de las ideas anteriores al caso de una cinética es compleja, ya que la solvatación de los reactivos y del complejo activado no ha de ser, necesariamente, del mismo tipo (preferencial o no preferencial). De hecho, uno de los reactivos podría ser solvatado preferencialmente por uno de los componentes y el otro por el segundo componente. Para simplificar consideraremos dos posibilidades:

a) Todos los participantes son solvatados preferencialmente por el agua:

$$\begin{aligned} \Delta \Delta H^{\ddagger} &= (\Delta H_t^{\circ})_{CA} - (\Delta H_t^{\circ})_{R_1} - (\Delta H_t^{\circ})_{R_2} = \\ &= \{ -(\alpha n + \beta N)_{CA} + (\alpha n + \beta N)_{R_1} + (\alpha n + \beta N)_{R_2} \} L_A \end{aligned}$$

b) Ninguno de los participantes es solvatado selectivamente ni por el agua ni por el otro componente:

$$\begin{aligned} \Delta \Delta H^{\ddagger} &= (\Delta H_t^{\circ})_{CA} - (\Delta H_t^{\circ})_{R_1} - (\Delta H_t^{\circ})_{R_2} = \\ &= x_B \{ (\Delta H_{12}^{\circ})_B^{CA} - (\Delta H_{12}^{\circ})_A^{CA} - (\Delta H_{12}^{\circ})_B^{R_1} + (\Delta H_{12}^{\circ})_A^{R_1} - (\Delta H_{12}^{\circ})_B^{R_2} - \\ &+ (\Delta H_{12}^{\circ})_A^{R_2} \} - \{ (\alpha n + \beta N)_{CA} - (\alpha n + \beta N)_{R_1} - (\alpha n + \beta N)_{R_2} \} \Delta H^E + \\ &+ x_B \{ (\alpha n + \beta N)_{CA} - (\alpha n + \beta N)_{R_1} - (\alpha n + \beta N)_{R_2} \} (\bar{H}_A^{O*} - \bar{H}_B^{O*}) \end{aligned}$$

Según lo que acabamos de exponer, en el primer caso se debería producir una variación lineal de $\Delta\Delta H^\ddagger$ con x_{agua} y en el segundo $\Delta\Delta H^\ddagger/x_B$ debería variar linealmente con $\Delta H^E/x_B$.

Hemos intentado aplicar el modelo de Feakins y colaboradores, (97), a las mezclas acetonitrilo-agua y metanol-agua que, según los autores, serían los dos casos extremos de solvatación preferencial y solvatación al azar. No obstante, en ninguno de los dos casos se ha obtenido la correlación predicha por el modelo. Ello puede ser debido a dos motivos fundamentalmente: en primer lugar, hay que tener en cuenta que al considerar $\Delta\Delta H^\ddagger$ estamos refiriéndonos a tres especies iónicas, los dos reactivos y el complejo activado, y la adaptabilidad al modelo supondría que los tres sufren el mismo tipo de solvatación ya sea preferencial o al azar. En segundo lugar no se ha podido utilizar la expresión general, pues en ella aparecen, en nuestro caso, dieciocho parámetros, y el ajuste de tales parámetros requeriría un mayor número de datos experimentales de los que carecemos en la actualidad.

En todo caso el modelo es útil, al menos desde un punto de vista cualitativo, para explicar la ausencia de correlación lineal entre $\Delta\Delta H^\ddagger$ e ΔH^E . En efecto, tal correlación se daría, de acuerdo con el modelo, sólo si se da una solvatación al azar tanto para los reactivos como para el complejo activado y, además, ΔH^E es lo bastante grande para que los términos que no lo contienen en el segundo miembro de la ecuación

(XXXVII) sean despreciables. En nuestro caso, el modelo sirve para poner de manifiesto que la solvatación no es ni al azar ni totalmente preferencial por parte del agua, al menos en uno de los tres participantes.

5.- CONCLUSIONES

1) Se ha llevado a cabo un estudio de la cinética de oxidación del ión ioduro con peroxidisulfato en diversas mezclas agua-disolvente orgánico, variando tanto la proporción de disolvente orgánico como la temperatura. En todos los casos, se observa un efecto específico del codisolvente añadido.

2) Se han analizado las variaciones tanto de las constantes de velocidad como de las energías de activación en base a la teoría electrostática, comprobándose la no utilidad de la misma para explicar los resultados experimentales.

3) Ya que la determinación de la energía de

activación se ha hecho en medios de isocomposición, es decir, - manteniendo constante la proporción de codisolvente y variando la temperatura, con la cual variaba la constante dieléctrica, se ha llevado a cabo una corrección para comprobar si esta variación de la constante dieléctrica, era la causante de la desviación de la teoría electrostática. Se observó que, aunque atenuadas, las anomalías seguían apareciendo.

4) Se han medido las constantes de asociación, a una constante dieléctrica y una temperatura, del ión peroxidisulfato (el único reactivo que se espera que se asocie con los cationes del fondo) y el ión potasio. La secuencia de constantes de asociación no coincide con la de reactividad, por lo que el fenómeno de asociación iónica no parece ser el determinante del comportamiento cinético.

5) Parece existir correlación entre las constantes de velocidad y los llamados parámetros empíricos de polaridad del disolvente. No obstante, dicha correlación no es coincidente para las distintas mezclas de disolventes ensayadas. De ello se puede deducir que otras características de las mezclas, que no aparecen reflejadas en estos parámetros, deben influir decisivamente en el comportamiento cinético.

6) La variación de la entalpía y entropía de activación con la proporción de disolvente orgánico en todos los casos, excepto la mezcla sacarosa-agua, muestra extremos que se compensan para dar una variación gradual de la energía -

libre de activación.

7) Se ha adaptado a nuestro caso el modelo de Caldin y Bennetto concluyéndose que, al menos en forma cualitativa, es posible explicar la correlación observada entre las propiedades del medio, concretamente ΔG^E , y la reactividad observada. Dicha correlación, en definitiva, parece tener su origen en la reorganización del disolvente que debe darse en el proceso de activación, reorganización que supone un gasto energético que es función de la estructura del medio.

8) La influencia de la estructura del medio es confirmada por el hecho de que los máximos y mínimos en la entalpía y entropía de activación, al variar la proporción de disolvente orgánico, aparecen a fracciones molares que coinciden, aproximadamente, con aquéllas en las que ciertas propiedades de las mezclas, relacionadas con fenómenos estructurales, muestran extremos.

9) Se ha intentado aplicar el modelo de Feakins a nuestro caso. De esta aplicación se concluye que la solvatación de los participantes (al menos de uno de ellos) no es ni al azar ni totalmente preferencial.

6.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Abraham, M.H.; Prog. in Phys. Org. Chem. 11, 2 (1974).
- (2) Blandamer, M.J. y Burgess, J.; Coord. Chem. Rev. 31, 93 (1980).
Alexander, R., Ko, E.C.F. y Parker, A.J.; J. Am. Chem. Soc. 90, 5049 (1968).
- (3) Gutman, V. y Schmid, R.; Coord. Chem. Rev. 12, 263 (1974).
- (4) Marshall, M.; J. Chem. Soc. 771 (1891).
- (5) Price, T.S.; Z. Phys. Chem. 27, 474 (1898).
- (6) King, C.V. y Jette, E.; J. Am. Chem. Soc. 51, 1034 (1929).
- (7) King, C.V. y Jette, E.; J. Am. Chem. Soc. 51, 1048 (1929).

- (8) Meretoja, A.; *A. Ann. Acad. Sci. Fennic. Chem.* 24, 59 (1947).
- (9) Brønsted, J.N.; *Z. Phys. Chem.* 102, 169 (1922).
- (10) Von Kiss, A. y Zombory, L.; *Rec. Trav. Chim.* 46, 225 (1927).
- (11) Shih, Y.S. y Cheng, C.S.; *J. Chinese Chem. Soc.* 28, 229 (1981).
- (12) King, C.V. y Jacobs, M.B.; *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1704 (1931).
- (13) Castañón F., M.L.; *Facultad de Ciencias, (Oviedo) XI* (2) (1969).
- (14) Soper, F.G. y Williams, E.; *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* 140, 59 (1933).
- (15) Knudsen, O.M. y King, C.V.; *J. Am. Chem. Soc.* 60, 687 (1938).
- (16) Afanasiev, P.V.; *Acta Physicochim. URSS* 6, 893 (1937).
Afanasiev, P.V.; *Chem. Z. I*, 883 (1939).
- (17) Telang, M.S. y Nadkarny, V.V.; *J. Ind. Chem. Soc.* 17, 381 (1940).
- (18) Howells, W.J.; *J. Chem. Soc. London* 463 (1939).
- (19) Howells, W.J.; *J. Chem. Soc. London* 641 (1941).
- (20) Howells, W.J.; *J. chem. Soc. London* 203 (1946).
- (21) Indelli, A. y Prue, J.E.; *J. Chem. Soc.* 107 (1959).
- (22) Indelli, A. y Amis, E.S.; *J. Am. Chem. Soc.* 82, 332 (1960).
- (23) Ahmed, M.G., Uddin, F. y Jafri. J.A.; *Pakistan J. Ind. Res.* 22 No 3 (1979).
- (24) Graciani, M.M. y Ferranti, F.; *Gazzetta Chim. Ital.* 112 (1982).

- (25) Krishnam Raju, U.G., Ananthaswamy, J., Sethuram, B. y Navaneeth Rao, T.; Indian J. of Chem. 16 A, 211 (1978).
- (26) Pelmutter-Hayman, B. y Stein, Y.; J. Chem. Phys. 40 (3), 841 (1964).
- (27) Graciani, M.M.; Tesis, Sevilla (1974).
- (28) Howells, W.J.; J. Chem. Soc. 5844 (1964).
- (29) Fairclough, R.A. y Hinshelwood, C.N.; J. Chem. Soc. 593 (1939).
- (30) Brønsted, J.N.; Trans. Faraday Soc. 23, 431 (1927).
- (31) Amis, E.S. y Potts Jr., J.E.; J. Am. Chem. Soc. 63, 2883 (1941).
- (32) Meretoja, A.; A. Ann. Acad. Sci. Fennic. Chem. 24, 59 (1947).
- (33) Burgess, J.; J. Chem. Soc. A 2571 (1968).
- (34) Burgess, J.; J. Chem. Soc. A 2351 (1970).
- (35) Dobarganes, E.; Tesis, Sevilla (1977).
- (36) Akerlöf, G.; J. Am. Chem. Soc. 54, 4125 (1932).
- (37) Nonaqueous Electrolytes Handbook, Vol I, Janz, G.J. y Tomkins, R.P.T., Academic Press (1972).
- (38) Malmberg, C.G. t Maryott, A.A.; J. of Research of the National Bureau of Standards 45, No 4 (1950).
- (39) Moreau, C. y Douhéret, G.; J. Chem. Thermodynamics 8, 403 (1976).
- (40) C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics, Edición 53, (1972-73) pág. F-36 y F-11.
- (41) Jenkins, I.L. y Monk, C.B.; J. Am. Chem. Soc. 72, 2695 (1950).

- (42) James, J.C. y Monk, C.B.; *Trans. Faraday Soc.* 46, 104 (1950).
- (43) Harned y Owen, en "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publ. Corp. New York, N.Y. (1943).
- (44) Scatchard, G.; *Chem. Rev.* 44, 7 (1949).
- (45) Laidler, K.J.; en "Chemical Kinetics" Editado por Mac Graw Hill (1968).
- (46) Laidler, K.J. y Landskroener, P.A.; *J. Chem. Phys.* 200 (1955).
- (47) Amis, E.S.; *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1606 (1941).
- (48) Amis, E.S. y La Mer, V.K.; *J. Am. Chem. Soc.* 61, 905 (1939).
- (49) Amis, E.S. y Price, J.E.; *J. Phys. Chem.* 47, 338 (1943).
- (50) Elgy, C.N. y Wells, C.F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 2529 (1981).
- (51) Wada, G., Takahashi, K. e Isobe, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 3739 (1981).
- (52) Wada, G., Ohta, Y., Hayashida, S., Sugino, H., Mizui, T. y Aihara, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 1278 (1980).
- (53) Moelwyn-Hughes, E.A., en "Physical Chemistry", Editado por Pergamon, segunda edición, pág. 1268 (1964).
- (54) Hyne, J.B.; *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5129 (1960).
- (55) Hudson, R.F.; *J. Chem. Soc. B* 761 (1966).
- (56) Tommila, E., Koivisto, A., Lyyra, J.P., Antell, K. y Heimo, S.; *Ann. Acad. Sci. Fennic. A II*, 47, 1 (1952).
- (57) Brown, D.A. y Hudson, R.F.; *J. Chem. Soc.* 3352 (1953).

- (58) Bertran, J.; pendiente de publicación.
- (59) Gorodyskii, V.A.; *Kinetics and Catalysis* 17, 1007 (1977)
- (60) Kosower, E.M.; *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3253 (1958).
- (61) Reichardt, C.; *Angew. Chem.* 77, 30 (1965).
- (62) Reichardt, C. y Dimroth, K.; *Forsch. Chem. Forsch.* 11, 1 (1968).
- (63) Mohammad, M. y Kosower, E.M.; *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2713 (1971).
- (64) Grunwald, E. y Winstein, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 70, 846 (1948).
- (65) Fainberg, A.H. y Winstein, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1597 (1957).
- (66) Dimroth, K. y Reichardt, C.; *Z. Anal. Chem.* 215, 344 (1966).
- (67) Scatchard, G.; *J. Phys. Chem.* 9, 34 (1941).
- (68) Bennetto, H.P. y Caldin, E.F.; *J. Chem. Soc. A* 2207 (1971).
- (69) Chattopadhyay, P.K. y Coetzee, J.F.; *Inorg. Chem.* 12, 113 (1973).
- (70) Ueberreiter, K.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1, 139 (1980).
- (71) Caldin, E.F. y Godfrey, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 70, 2260 (1974).
- (72) Robertson, R.S. y Sugamori, S.E.; *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7254 (1969).
- (73) Cowie, J.M.G. y Toporowski, P.M.; *Can. J. Chem.* 39, 2240 (1961).

- (74) Arnett, E.M., Bentrude, W.G. y Duggleby, P. Mc C.; J. Am. Chem. Soc. 87, 2048 (1965).
- (75) Burgess, J.; Chem. Soc. R.S.C. Specialist Periodical Report Vol 7 pág. 287 (1975).
- (76) Armitage, D.A., Blandamer, M.J., Foster, M.J., Hidden, N.J., Morcon, K.W., Symons, M.C.R. y Wootten, M.J.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 1193 (1968).
- (77) Vierk, A.L.; Z. Anorg. Chem. 261, 283 (1950).
- (78) Franks, F. e Ives, D.J.G.; Quart. Rev. 20, 1 (1966).
- (79) Blandamer, M.J. y Burgess, J.; Chem Soc. Rev. 4, 55 (1975).
- (80) Mohanty, R.K. y Ahluwalia, J.C.; J. Solution Chem. 1, 531 (1972).
- (81) Perez Tejera, P.; Tesis, Sevilla (1982).
- (82) Blandamer, M.J., Burgess, J. y Haines, R.J.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 14, 1293 (1976).
- (83) Carapelluci, P.A.; J. Am. Chem. Soc. 97, 1278 (1975).
- (84) Treiner, C., Tzias, P. y Chemila, M.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72 (9), 2007 (1976).
- (85) Taylor, J.B. y Rowlinson, J.S.; Trans. Faraday Soc. 51, 1183 (1955).
- (86) Stroth, L. y Schonert, H.; Chem. Thermodynamics 9 (9), 851 (1977).
- (87) Engberts, J.B., en "Water 6", Franks, F., Plenum Press (1979) pág. 145.
- (88) Caldin, E.F.; Pure and Appl. Chem. 51, 2067 (1980).

- (89) Lanford, C.H. y Tong, J.P.K.; Pure and Appl. Chem. 49, 93 (1977).
- (90) Frank, H.S. y Evans, M.W.; J. Chem. Phys. 13, 507 (1945).
- (91) Frank, H.S. y Wen, W.Y.; Disc. Faraday Soc. 24, 133 (1957).
- (92) Caldin, E.F. y Bennetto, H.P., en "The Physical Chemistry of Aqueous Systems", Editado por Kay, R.L., Plenum Press (1973) pág. 129-31.
- (93) Hall, D.J., Mash, C.J. y Pemberton, R.C.; N.P.L. Report Chem. 95 (1979).
- (94) Kenttamaa, J., Tommila, E. y Martin, M.; Ann. Acad. Sci. Fennic., A II, 3 (1959).
- (95) Salas, J.A., Katz, M. y Katz, N.E.; J. Solution Chem. 12 (2), 115 (1983).
- (96) Bennetto, H.P. e Imani, Z.S.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 333 (1975).
- (97) De Valera, E., Feakins, D. y Waghorne, W.E.; J. Chem. Soc Faraday Trans. I 79, 1061 (1983).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D.^a María del Carmen Carreón Gervasio
titulada: "Influencia del medio en la reacción
de oxidación del iodo con peroxidiseel
fato."

se acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente
cum Laude

Sevilla, 22 de septiembre 1.983

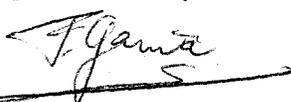
El Vocal,



El Presidente,



El Vocal,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,

