

120672603

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

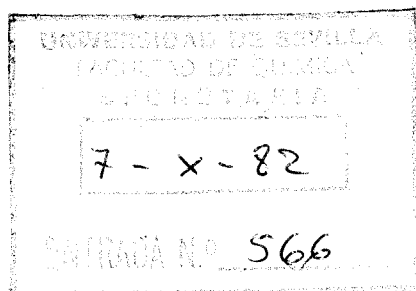
FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

T/1162

EFFECTOS SALINOS EN LA REACCION
DE LA HIDROLISIS ALCALINA DEL
AZUL DE BROMOFENOL.

Por José Hidalgo Toledo



Sevilla, Octubre, 1982.

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

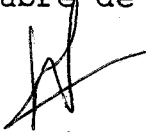
CERTIFICO: Que el presente trabajo ha sido realizado en los Laboratorios de este Departamento bajo la dirección del Catedrático Numerario D. Julián Rodríguez Velasco y la co-dirección de D. Francisco Sánchez Burgos y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla, a 7 de Octubre de 1982.



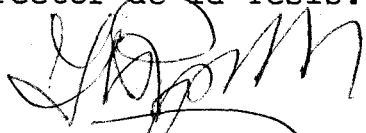
Fdo. Francisco Sánchez Burgos.

Como Padrino y co-director de esta Tesis declaro que ha sido revisada por mí en Octubre de 1982.



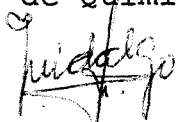
Fdo. Francisco Sánchez Burgos
Profesor Agregado Numerario del Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

Director de la Tesis.



Fdo. Julián Rodríguez Velasco
Catedrático Numerario de Química Física.

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



Fdo. José Hidalgo Toledo

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Dr. D. Julián Rodríguez Velasco, Catedrático de Química Física y Director de este Departamento al comienzo del presente trabajo, por su dirección y constante estímulo.

Al Profesor Dr. D. Juan Bertrán Rusca por las interesantes discusiones y sugerencias en relación con este trabajo, así como por su 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 Físico-Química Aplicada de la Facultad de Farmacia, por su desinteresada colaboración.

Al Ldo. D. Enriquez Sánchez Marcos por su ayuda en la elaboración de los programas de cálculo utilizados.

Y muy especialmente a todos mis compañeros del Departamento, por su inestimable colaboración y ayuda en todo momento.

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	1
2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	5
3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1.- Reactivos.....	21
3.2.- Medidas cinéticas.....	26
3.2.1.- Técnicas.....	27
3.2.2.- Concentraciones de reactivos.....	29
3.2.3.- Preparación de muestras.....	29
3.2.4.- Determinación de parámetros cinéticos...	31
3.3.- Medidas de densidad y viscosidad.....	121
3.3.1.- Técnicas.....	122
3.3.2.- Determinación del coeficiente "B" de Jones-Dole.....	123
3.3.3.- Determinación del radio hidrodinámico..	124
3.4.- Cálculo de los coeficientes de actividad de transferencia del ión hidróxido.....	129
3.4.1.- Tratamiento teórico.....	130
3.4.2.- Programa de cálculo de potenciales de unión-líquida según la ecuación de -- Henderson.....	136
3.4.3.- Electrodo de vidrio.....	138
3.4.4.- Cálculos y resultados.....	139
3.5.- Cálculo de los coeficientes de actividad de transferencia del anión divalente del $\text{ABr}\phi$	148

4.- DISCUSION DE RESULTADOS.....	163
5.- CONCLUSIONES.....	219
6.- BIBLIOGRAFIA.....	223

1.- INTRODUCCION

El estudio de los efectos salinos en la cinética de reacción en disolución ha sido objeto de numerosos trabajos. La mayor parte de éstos tienen como finalidad el estudio de la influencia de los electrolitos inertes a bajas concentraciones. Sin embargo, son pocos los trabajos en los que se estudia el efecto de los electrolitos de fondo sobre la cinética de reacción en disolución a grandes -- concentraciones salinas(1), (2), (3). Una de las causas de -- ello es la complejidad que cabe esperar tenga la interpretata

ción de los datos en disoluciones concentradas. Así pues, en tanto que en disoluciones diluidas, la termodinámica de los iones en disolución está controlada fundamentalmente por las interacciones de largo alcance del tipo coulombiano, interacciones que pueden ser tratadas mediante la teoría de Debye-Hückel, en disoluciones concentradas las interacciones entre los iones al ser más complejas, a priori, ya no son manejables con la sencilla formulación de Debye-Hückel. La causa de esto puede ser debido a que las interacciones coulombianas entre iones no son las únicas que intervienen en la cinética de reacción, sino que además hay que tener en cuenta -- una serie de fenómenos tales como asociaciones iónicas, efectos de estructura, competencia de los iones por el disolvente, etc, interacciones que, probablemente, en disoluciones diluidas también se dan, pero que resultan insignificantes -- frente a las interacciones coulombianas.

El presente trabajo tiene por objeto a la luz de los resultados experimentales, ver cuales son los efectos que los electrolitos de fondo ejercen sobre los reactivos y el complejo activado, así como las interacciones que gobiernan el proceso y el grado en que éstas se dan.

La reacción escogida como base para este trabajo es la hidrólisis alcalina del azul de bromofenol. Su elección ha sido hecha con arreglo a los siguientes criterios: En primer lugar, se ha buscado una reacción de mecanismo sencillo. En segundo lugar, existen estudios previos so-

bre efectos salinos en esta reacción que nos ocupa, y esperamos que estos antecedentes nos faciliten la interpretación de nuestros datos.

2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Las cinéticas de pérdida de color en medio alcalino de varias ftaleinas y sulfoftaleinas han sido estudiadas por varios investigadores (4-10), siendo Panepinto y Kilpatrick (7), los primeros en realizar unos estudios sobre la reacción entre el azul de clorofenol, azul de bromofenol, y azul de iodofenol con el ión hidróxido para dar una disolución incolora.

Sus resultados ponían de manifiesto que el proceso de pérdida del color azul se ajustaba a una ciné

tica de segundo orden, aunque en sus condiciones de trabajo, que correspondían a un exceso de hidróxido el orden dos degeneraba a orden uno, porque la concentración del ión hidróxido permanecía constante durante todo el proceso.

Las medidas cinéticas se realizaron colorimétricamente, y cada experiencia duraba varios días.

La velocidad de reacción resultó ser sensible a la fuerza iónica del medio y aunque las representaciones de $\log k$ frente a \sqrt{I} y $\sqrt{I}/1+\sqrt{I}$ no son lineales para todo el rango de fuerza iónica utilizada, ambas curvas presentan una pendiente límite de dos.

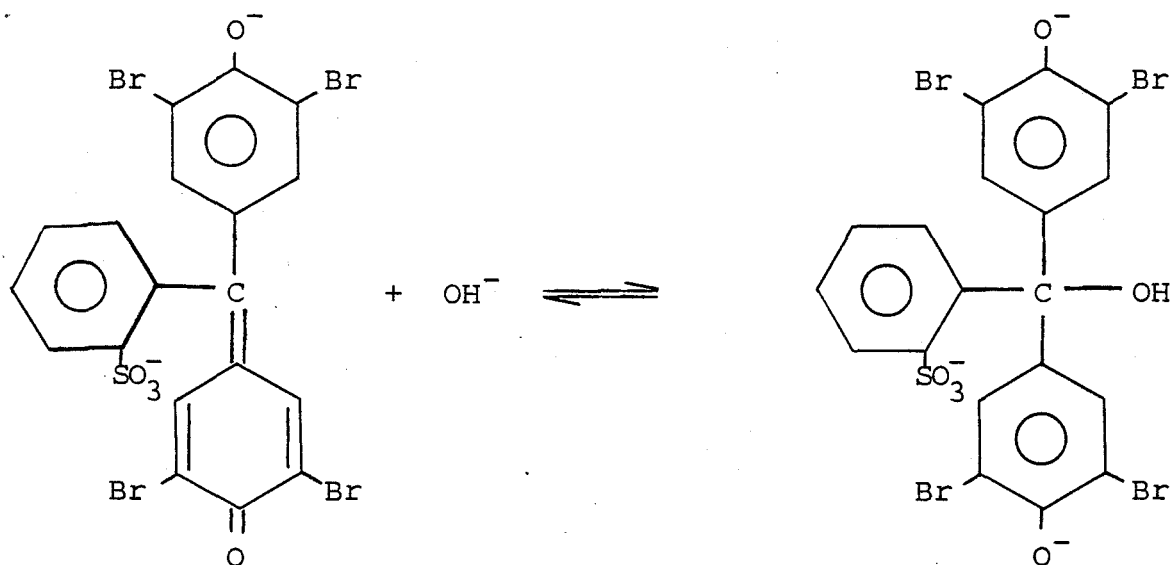
Puesto que la pendiente de este tipo de representaciones da aproximadamente el producto de las cargas de los reactivos, y dado que uno de éstos es el ión hidróxido, cuya carga es uno negativo, el otro debería ser de carga negativa y bivalente. Concluyeron, pues, que la reacción tenía lugar entre el anión bivalente del indicador dibásico y el ión hidroxilo.

Los autores anteriores consideran el mecanismo de la pérdida de color en medio alcalino de ftaleinas y sulfoftaleinas como un proceso de adición del ión hidróxido al ión coloreado para dar un carbinol incoloro.

Si embargo, Panepinto y Kilpatrick sugirieron un mecanismo de sustitución el cual se basaba en la idea de un ión halógeno libre. Amis y La Mer (8) intentaron probar la existencia de dicho ión haluro sin éxito. Por lo

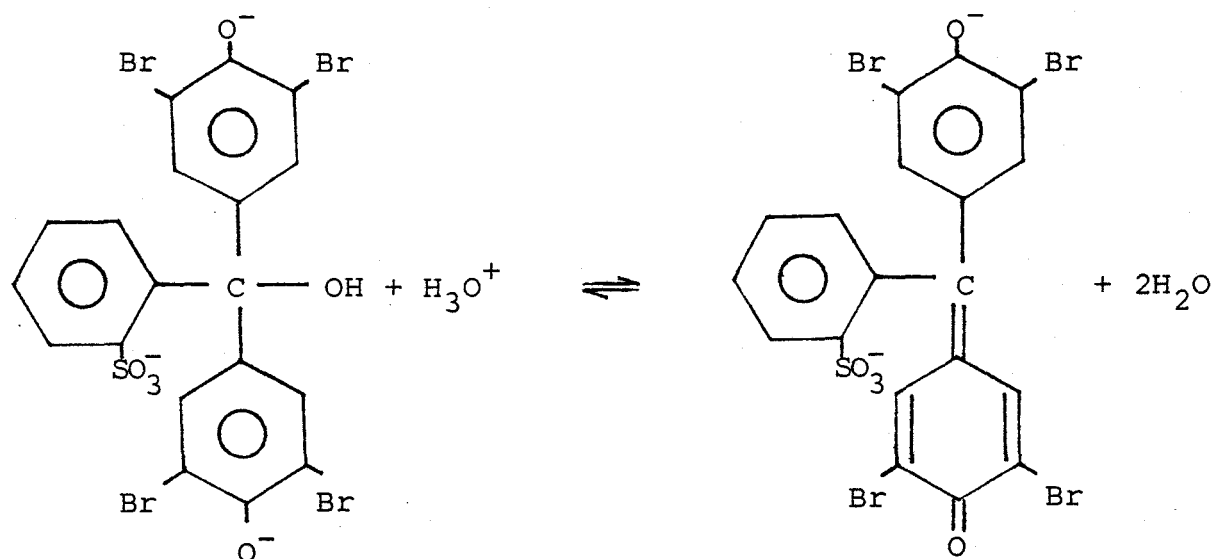
cual pensaron en un mecanismo de adición y no de sustitución.

Estos autores (8), puntualizaron más diciendo que el proceso de pérdida de color de las sulfoftaleinas es un proceso reversible, dependiendo la posición de equilibrio de la concentración de álcali. Cuando una solución alcalina incolora del azul de bromofenol era acidificada hasta $\text{pH}=2$, el color amarillo, característico del azul de bromofenol a esta zona de pH , se desarrollaba progresivamente con el tiempo. Ahora bien, cuando partes alícuotas de la solución amarilla eran alcalinizadas ligeramente, el color azul del azul de bromofenol era regenerado rápidamente. Estas observaciones eran consistentes con la adición del ión hidróxido a la forma azul del indicador en soluciones fuertemente alcalinas, para dar un carbinol incoloro de acuerdo con el siguiente esquema (11):



Mientras que en medio ácido el proceso de regeneración del -

color debido a la formación de una estructura quinonoide, - es lento y puede formularse como sigue:



Amis y La Mer (12), observaron que una disolución de la forma incolora, al acidificarse, se hace progresivamente más viscosa, dando lugar en pocos minutos a la formación de un gel. Aunque la formación de un gel es un fenómeno relativamente frecuente en solutos de alto peso molecular, en este caso llama la atención el hecho de que para concentraciones muy bajas de soluto se produce la formación del gel. El grado de condensación del gel depende de la acidez, creciendo con ésta, (13). Esta circunstancia podría dar cuenta del hecho, antes mencionado, de que la regeneración del color es un proceso lento, y tanto más lento cuanto mayor es la acidez, pues dicho proceso competiría con la formación del gel, que elimina un reactivo.

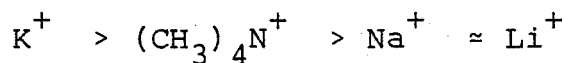
Los anteriores autores establecieron, que el paso-determinante de la velocidad de reacción del proceso de pérdida de color de los indicadores sulfoftaleínicos era entre el anión negativo bivalente del indicador (In^{2-}) y

el ión hidróxido. De acuerdo con ello se da un marcado efecto salino positivo.

Brönsted (14) y posteriormente Olson y Simonson (15) observaron que la velocidad de reacción entre dos iones del mismo signo, en muchos casos, depende principalmente del carácter y concentración de los iones de signo opuesto, más que de la fuerza iónica. Ya que el proceso de pérdida de color tiene lugar entre dos aniones, cabe esperar que las velocidades dependan fundamentalmente de la concentración y naturaleza de los cationes, si se acepta el punto de vista de los autores antes mencionados.

Rudra y Das (16) han llevado a cabo estudios de efectos salinos sobre la reacción de pérdida de color, en medio alcalino, del azul de bromofenol y rojo de bromofenol. Las velocidades fueron medidas en presencia de cloruro, bromuro, sulfato, ferricianuro y ferrocianuro de potasio, así como de cloruro y sulfato de litio y sodio. También fueron medidas en presencia de bromuro de tetrametilammonio. El efecto de un catión multivalente sobre la velocidad de reacción fue probado usando cloruro de hexamincobalto (III).

Los efectos de los cationes univalentes dieron el siguiente orden:



El efecto del catión trivalente sobre la reacción fue de acelerar mucho más que los cationes univalentes, mientras que

los aniones multivalentes no afectaban sensiblemente a la velocidad de reacción.

El efecto acelerador de los cationes $K^+ > Na^+ > Li^+$ es similar al que se encuentra en otras reacciones entre aniones, por ejemplo la reacción entre ioduro y persulfato (17). Esta secuencia es frecuente aunque no general, así por ejemplo, en la reacción entre el bromoacetato y tiosulfato (18) el Na^+ ejerce un efecto más acelerador que el K^+ , e igual ocurre en la hidrólisis alcalina del semiéster del ácido malónico (19). La situación del ión $(CH_3)_4N^+$ en la secuencia puede considerarse anormal ya que frecuentemente el efecto acelerador de este catión para reacciones entre aniones es inferior al del Na^+ (19), (20), (21), (22), (23). En todo caso, es evidente la existencia de un efecto específico por parte del catión de fondo sobre la cinética de esta reacción. Esta situación es, al menos cualitativamente, consistente con la idea de Olson-Simonson (15).

Este efecto Olson-Simonson, no es una característica universal de reacciones entre iones de igual carga. Así, mientras para la hidrólisis alcalina de semiésteres de los ácidos malónico y oxálico las velocidades dependen sólo de la naturaleza y concentración de los cationes, para la hidrólisis de los iones ésteres derivados de los ácidos adípico y sebácico, las velocidades dependen esencialmente de la fuerza iónica. La ausencia del efecto Olson-Simonson para estos últimos casos ha sido atribuida por Indelli (16) al gran tamaño del ión reactivo, en el cual la carga se locali-

za en un punto de la molécula distante de la parte de ésta involucrada en la reacción.

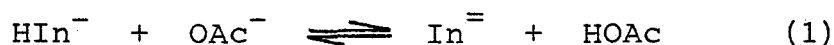
En el presente caso, tanto el azul de bromofenol como el rojo de bromofenol son relativamente grandes, pero la reacción muestra el efecto Olson-Simonson. Esto puede ser debido, a que el efecto del gran tamaño sea compensado por la gran carga, ya que en la reacción interviene un ión con gran carga.

El mecanismo de pérdida de color en medio alcalino para las sulfoftaleinas propuesto por Rudra y Das (16), es similar a la hidrólisis alcalina de los iones ésteres, el cual implica un ataque nucleofílico del ión hidróxido sobre el ión orgánico. Este mecanismo coincide con el propuesto anteriormente por Amis y La Mer (8), del que ya nos hemos ocupado.

En el azul de bromofenol y en el rojo de bromofenol las cargas negativas están situadas en diferentes núcleos bencénicos. El grupo sulfonato, donde está situada una de las cargas se encuentra en posición orto con respecto al carbono terciario central, el cual constituye el punto de ataque del ión hidróxido. La inmediata proximidad de la carga facilita la intervención de las fuerzas de corto alcance, las cuales no son tenidas en cuenta en los tratamientos simples de Debye-Hückel o Brönsted-Bjerrum-Scatchard. El segundo centro de carga está sobre el átomo de oxígeno en otro núcleo bencénico, y causa una gran densidad electrónica en la posición para, con respecto al car

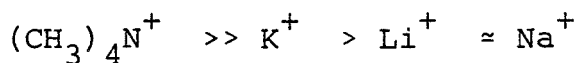
bono terciario central. Por tanto la influencia combinada de las cargas, que están situadas a cierta distancia del centro de carga, daría lugar a un aumento de la densidad de carga en la posición de reacción. Así, a pesar del -- gran tamaño, el efecto salino sobre la velocidad de reacción es similar al de aquellas reacciones que incluyen iones pequeños con centro de carga y posición de reacción - en inmediata proximidad.

Rudra y Das (24), en otro trabajo posterior estudiaron el efecto de distintas sales sobre el e-- quilibrio siguiente:



donde HIn^- y In^- son los iones obtenidos del indicador (azul de bromofenol o rojo de bromofenol), OAc^- y HOAc - representan respectivamente el ión acetato y ácido acético.

El orden de influencia encontrado para - el aumento de la constante de equilibrio estequiométrica del equilibrio anterior es:



cuando los cationes se introducen como cloruros. Esta se-- cuencia no coincide, evidentemente, con la correspondiente a los efectos salinos sobre las reacciones de decoloración, a las que nos hemos referido antes.

Rudra y Das usan la ecuación de Guggenheim y Prue para dar cuenta de las variaciones de la constante de equilibrio:

$$\log K'_c = \log K_c - \frac{2AI^{1/2}}{1 + I^{1/2}} = \log K + BI$$

donde K_c es la constante de equilibrio expresada en concentración y K la constante de equilibrio termodinámica, encontrando que para iones alcalinos, las representaciones de $\log K'_c$ frente a I eran casi lineales hasta fuerza iónica -- 0,1 M. La misma representación para sales de amonio cuaternario dan curvas con máximos. De acuerdo con los autores -- este comportamiento anormal puede tener su origen en un efecto "salting-in" que es característico de este tipo de -- iones (25).

Estos autores hacen extensivos sus estudios de influencias salinas a cationes y aniones de valencia superior a uno: sulfatos de metales alcalinos, cloruro bórico, ferrocianuro potásico y cloruro de hexamincobalto (III); encontrando que el valor de la constante de equilibrio (K_c) -- era más alto en presencia de sulfatos que de cloruros para una misma concentración de catión y misma fuerza iónica. Pero, hay una mejor correlación de K_c con la fuerza iónica -- que con las concentraciones de catión.

La importancia de la fuerza iónica, frente a la concentración de catión se pone posteriormente en evi-

dencia con los resultados obtenidos en presencia de BaCl_2 . A igual fuerza iónica, BaCl_2 tiene una influencia bastante similar sobre el equilibrio a la de los sulfatos de metales alcalinos.

El equilibrio (1), también fue estudiado en presencia de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. En el caso del azul de bromofenol a igual concentración de K^+ , el valor de K_c en presencia de ferricianuro tiene un valor apreciablemente más -- pequeño que el obtenido en presencia de sulfato y cloruro, aún considerando que la fuerza iónica en presencia de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ es aproximadamente del 30% más alta que en el caso del K_2SO_4 y casi del 100% más alta que en el caso del KCl .

El equilibrio acético-acetato- $\text{ABr}\phi$, también ha sido estudiado en presencia de un catión trivalente usando cloruro de hexamincobalto (III). Se ha encontrado que a igual fuerza iónica (0,045 M), el valor de K_c es alrededor de 9% más alto que en el caso del KCl . Sin embargo, debería, esperarse que el catión trivalente $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ejerciera un -- efecto más pronunciado sobre el equilibrio que incluye especies aniónicas como el presente caso. Una buena correlación con la fuerza iónica es indicada por los resultados.

Una lógica conclusión de las observaciones anteriores es que el efecto Olson-Simonson no sólo afecta a la velocidad (15), sino también en los equilibrios iónicos (26), pensando que el equilibrio debería ser afectado por la naturaleza y concentración de cationes como se obser-

vó en otros estudios cinéticos sobre estos indicadores (16). Sin embargo, se ha encontrado que esencialmente la fuerza iónica es la que juega el papel dominante en el equilibrio, observándose efecto específico de cationes, así como de aniones en alguna extensión. Se comprobó, que aunque el llamado efecto Olson-Simonson es frecuente en las reacciones entre iones de igual carga, el caso es generalmente diferente en los equilibrios iónicos. Pero incluso en el caso, de éstos se conocen ejemplos en los que es la naturaleza y la concentración de las cargas opuestas la que juega un papel efectivo, siendo la fuerza iónica bastante poco importante (26), (27).

Amis y La Mer (8) han estudiado la influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción que nos ocupa. Estos estudios se llevaron a cabo por un procedimiento convencional, esto es, variando la temperatura y manteniendo la composición del medio constante y también por un procedimiento menos frecuente, que consiste en variar simultáneamente la temperatura y composición del medio, a fin de mantener fija la constante dieléctrica. Este segundo tipo de estudio se llevó a cabo en mezclas agua-etanol y agua-metanol. Los primeros se llevaron a cabo en medio de fuerza iónica variable. De acuerdo con los autores cuando la fuerza iónica es inferior a 0,014 M la reacción obedece un comportamiento que está de acuerdo con lo que cabe esperar considerando que son sólo los factores electrostáticos, los que juegan un papel importante.

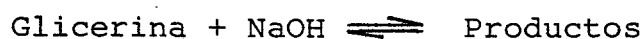
La energía de activación depende de la temperatura, fuerza iónica y constante dieléctrica, tanto si la energía de activación se obtiene por el primer procedimiento, como si se hace por el segundo. La entropía de activación depende de los mismos parámetros antes mencionados para la energía de activación, cuando se determina este parámetro en medios de composición constante, pero sólo depende de la fuerza iónica y no de la temperatura y constante dieléctrica cuando se estudia en medio isodieléctrico, esto está de acuerdo con lo que cabría esperar teniendo en cuenta los resultados de La Mer y Kamner (28).

La conclusión de Amis y La Mer, a que antes nos hemos referido sobre el cumplimiento con la teoría electrostática clásica de las variaciones de la energía de activación para fuerza iónica baja, están en contradicción con los resultados de Panepinto y Kilpatrick (7), de acuerdo con los cuales la energía de activación no crece con la concentración de sales de fondo tal como predice la teoría clásica. Por último, Amis y La Mer encuentran que las contribuciones electrostáticas a la cinética de esta reacción se deben principalmente a la constante dieléctrica del medio, siendo pequeña la influencia específica del disolvente, esto es, no parece haber una solvatación preferencial por parte de los alcoholes metílico o etílico.

Entre los estudios sobre la cinética de esta reacción realizados en mezclas de agua con otros disolventes debe citarse también el realizado por Amis y Cook

en mezclas agua-glicerina (29). Este estudio tenía como objeto comprobar la existencia de efectos específicos del disolvente sobre la velocidad de reacción, esto es, observar si existen desviaciones del comportamiento previsto por la teoría electrostática para reacciones entre iones.

Los resultados obtenidos ponen de relieve que la teoría electrostática no es aplicable en este caso. Así, por ejemplo, la variación de la energía de activación con la composición muestra un comportamiento que es justamente el opuesto al esperable si la teoría electrostática fuera aplicable. De acuerdo con los autores, esta situación debe tener su origen en la formación de un compuesto entre el hidróxido sódico, uno de los reactivos, y la glicerina. Este compuesto sería tanto más estable cuanto mayor fuese la concentración de glicerina y más baja la temperatura. Estas ideas parecen confirmarse por el hecho de que las desviaciones de la linealidad de las gráficas $\log k$ frente a $1/D$ ($D =$ constante dieléctrica) son más marcadas a elevadas temperaturas. Dado que las desviaciones son positivas, deben corresponder, según los autores, a un aumento de la concentración de hidróxido libre producido por la disociación del compuesto al crecer la temperatura. Además, para concentraciones elevadas de glicerina la constante de velocidad resulta ser inversamente proporcional a la fracción molar de glicerina, lo que fue interpretado por los autores como una consecuencia del equilibrio:



De acuerdo con los autores, es este efecto, derivado de la formación del compuesto entre glicerina y NaOH el que domina la cinética en esta mezclas, oscureciendo cualquier otro tipo de efectos y, en particular, los electrostáticos.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Reactivos

3.2.- Medidas Cinéticas

3.3.- Medidas de Densidad y Viscosidad

3.4.- Cálculo de los coeficientes de actividad de transferencia del ión hidróxido.

3.5.- Cálculo de los coeficientes de actividad de transferencia del anión divalente del $\text{ABr}\phi$.

3.1.- REACTIVOS

El azul de bromofenol (ABr ϕ), utilizado en este trabajo fue Merck p.a.

El hidróxido sódico fue Merck en solución 1 mol/l, Tritisol, 40,0 gr NaOH para 1l de solución volumétrica 1N.

El alcohol etílico usado como disolvente del azul de bromofenol para la preparación de la sal monosó-

dica de dicho indicador fue etanol absoluto p.a. de Merck de un 99,8% de riqueza.

Como electrolitos inertes fueron utilizados las siguientes sales: LiNO_3 ; NaNO_3 ; KNO_3 ; LiCl ; NaCl ; KCl ; NaAc ; KAc ; LiClO_4 ; NaClO_4 ; KF en todos los casos se ha utilizado productos Merck p.a., a excepción del LiNO_3 que era de la marca Carlo Erba, aunque del mismo grado de pureza.

Por último, las soluciones tampón de pH utilizadas por nosotros fueron todas de Merck en todo el rango de pH de 1 a 14.

Preparación de reactivos.

Sal monosódica del azul de bromofenol.
Se preparó a partir del azul de bromofenol según el método de Amis y La Mer (8): Se preparan dos disoluciones que denominaremos A y B.

La disolución A es de azul de bromofenol, 0,1M disuelto en alcohol etílico y la disolución B es de hidróxido sódico 0,2M, libre de carbonato, en alcohol etílico.

Una vez obtenidas las disoluciones se mezclan y se evapora a sequedad, con lo cual aparece un sólido rojizo, que es la sal monosódica del azul de bromofenol. Dicha sal se conserva en un desecador a vacío sobre cloruro cálcico.

Para comprobar si realmente era la sal monosódica del indicador se le realizó un espectro infrarrojo del producto y se comprobó que presentaban las mismas -- bandas el espectro que en la bibliografía (31). Dicho espectro se incluye en la figura 1 y en la 2 se da el espectro de la bibliografía.

Las disoluciones de hidróxido sódico usadas en las experiencias se prepararon a partir de ampollas de Tritisol 1N de hidróxido sódico. Las soluciones "Stock" fueron guardadas en frascos de poliestireno con cal sodada para evitar la carbonatación y su posible reacción con la sílice del vidrio.

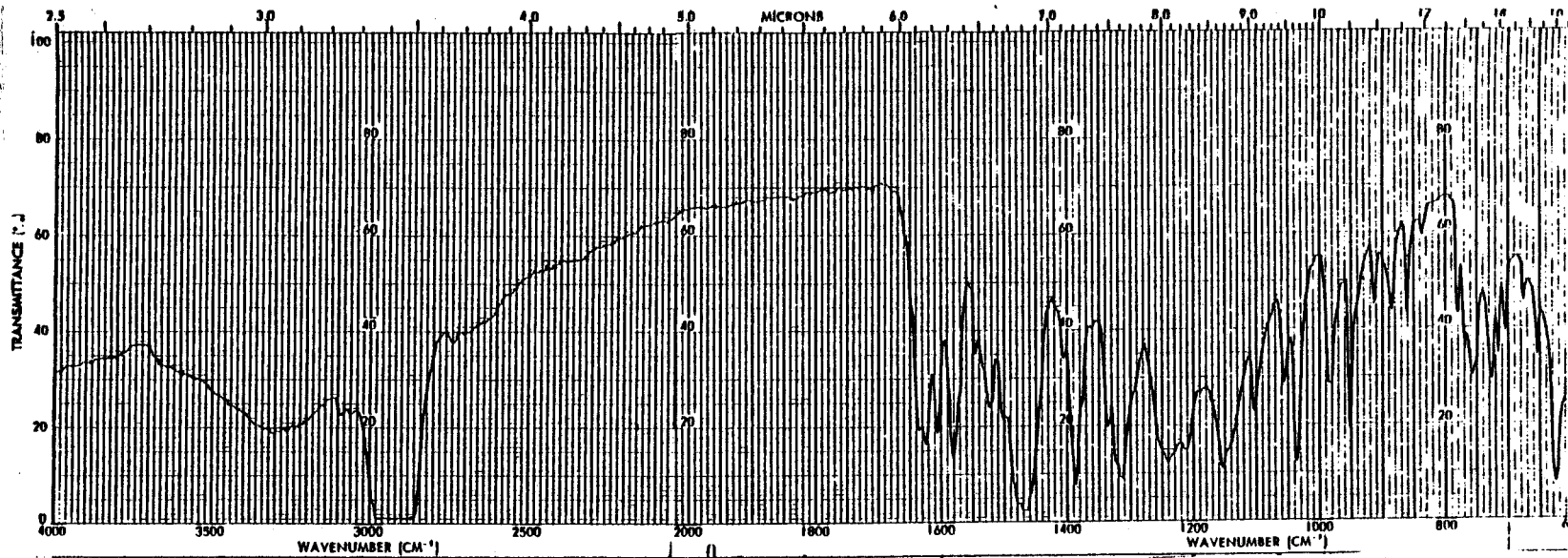


Figura-1

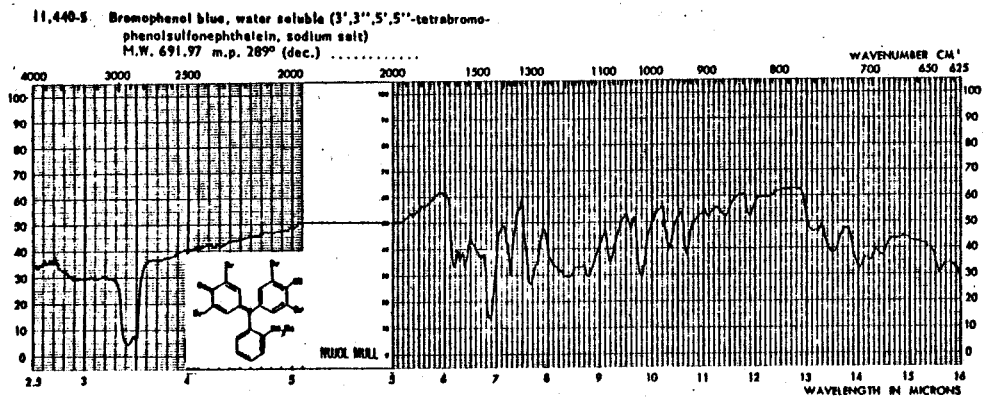


Figura-2

3.2.- MEDIDAS CINÉTICAS

3.2.1.- Técnicas

3.2.2.- Concentraciones de reactivos

3.2.3.- Preparación de muestras

3.2.4.- Determinación de Parámetros
cinéticos

3.2.1.- Técnicas

En nuestras medidas cinéticas el procedimiento que ha sido empleado es el método espectrofotométrico. Consiste en ir midiendo la disminución de absorbancia del azul de bromofenol en el curso de la reacción.

Las medidas son realizadas a 590nm, ya que ésta es la zona de máxima absorción de la forma básica del azul de bromofenol, y además, la forma ácida de dicho

indicador no absorbe prácticamente nada.

De la dependencia de la absorción del anión divalente del azul de bromofenol con su concentración, se confirma el hecho ya conocido de que en el margen de concentraciones de trabajo se cumple la ley de Lambert-Beer. Estas se determinaron mezclando los reactivos, azul de bromofenol e hidróxido sódico, siendo este último necesario para la formación completa del anión divalente del indicador ($\text{In}^{=}$), instantes antes de realizar la medida, de forma que la variación de concentración del $\text{In}^{=}$, durante el tiempo de la medida, no se viese afectada por el proceso de reacción.

Ahora bien, tanto la presencia en el medio de reacción de electrolito inerte, como su concentración se comprobó que modificaban el coeficiente de extinción molar, como puede observarse en la figura-3; debido a lo cual, se determinaron los coeficientes de extinción molar para cada uno de los electrolitos y cada una de sus concentraciones como se puede ver en la tabla (I). Los que aparecen con asterisco se obtuvieron interpolando entre dos adjuntos, ya que se comprobó que al ser el valor absoluto tan grande el error posible que se cometía era menor, en el peor de los casos, del 1%.

Para realizar las medidas, usamos un espectrofotómetro Spectronic-710. Este aparato es de haz simple, con un rango de longitud de onda de 200 a 1000 nm y lectura digital. La precisión en la longitud de onda de este aparato es mejor que $\pm 0,3$ nm y la fotometría mejor que

$\pm 0,001$ unidades de absorbancia, en la zona próxima a 0,000 unidades.

La termostatación se realizó mediante un termostato auxiliar LabMaster, a la temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.2.2.- Concentraciones de reactivos.

Estas se han elegido de manera que sea posible seguir la reacción durante un tiempo razonable, procurando que no se hagan demasiado grandes los errores de toma de muestra y de mezclado de reactivos. En todas las experiencias se han usado las siguientes concentraciones de reactivos:

$$\text{Concentración de } \text{ABr}\phi = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Concentración de NaOH} = 0,1 \text{ M}$$

Como electrolitos de fondo hemos utilizado: LiNO_3 ; NaNO_3 ; KNO_3 ; LiCl ; NaCl ; KCl ; NaAc ; KAc ; LiClO_4 ; NaClO_4 y KF . La concentración se ha variado desde 0,25 M hasta 5 M, el hecho de no utilizar el mismo rango de molaridad con todos los electrolitos, es debido a razones de índole práctico, como pueden ser las distintas solubilidades de las sales.

Dado el gran exceso de NaOH empleado en nuestras experiencias, es de esperar que la cinética sea de primer orden por degeneración del orden dos, al permanecer prácticamente constante la concentración de ión hidróxido.

3.2.3.- Preparación de muestras.

Las muestras se preparan con un volumen

final de 100 ml mezclando dos disoluciones de 50 ml cada una. Una de estas disoluciones contiene el hidróxido sódico en una concentración doble de la final, dada anteriormente, y la otra contiene la sal monosódica del azul de bromofenol, a concentración doble de la final y en un matraz de fondo redondo y pintado de negro para proteger a la sal monosódica del azul de bromofenol de la luz (8). Ambas disoluciones contienen la sal cuya influencia se estudia a concentración idéntica en ambas e igual a la final propia de la experiencia. Cada una de estas porciones de 50 ml se dispone en el termostato y se espera que ambas alcancen la temperatura de las experiencias, $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ en todos los casos. Como tiempo cero se toma el tiempo de mezcla, realizándose la mezcla en el matraz de fondo redondo pintado de negro para evitar que la reacción se altere con la luz. A intervalos regulares se sacan muestras de líquido y se mide la absorción. El tiempo de toma de muestra y medida no ha excedido nunca de 15 segundos.

A fin de comprobar la precisión de nuestros datos se trató de reproducir, una constante de velocidad previamente obtenida por Amis y La Mer (8). El valor calculado por estos autores a una concentración de NaOH de --- $0,017\text{ N}$ y a una concentración de $\text{ABr}\phi$ de $2 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, a 25°C , fue de $43,76\text{ l mol}^{-1}\text{ días}^{-1}$. La constante obtenida por nosotros en las mismas condiciones es $47,67\text{ l mol}^{-1}\text{ días}^{-1}$, - que es del mismo orden de magnitud y probablemente más ---- correcta que la obtenida por aquellos autores, teniendo en

cuenta que sus datos fueron obtenidos usando un colorímetro y en nuestro caso hemos utilizado un espectrofotómetro de mayor resolución.

3.2.4.- Determinación de parámetros cinéticos.

El único parámetro cinético que determinamos fue la constante de velocidad. Ello se hizo partiendo de la ecuación de velocidad:

$$-d(\text{In}^{\bar{2}})/dt = k(\text{In}^{\bar{2}})(\text{OH}^-) \quad (1)$$

En exceso de ión hidróxido, la concentración de éste se puede considerar prácticamente constante, por tanto, la ecuación anterior quedará reducida a:

$$-d(\text{In}^{\bar{2}})/dt = k'(\text{In}^{\bar{2}}) \quad (2)$$

en donde $k' = k(\text{OH}^-)$.

Llamando "a" a la concentración inicial del anión bivalente del indicador, y "x" a la que ha reaccionado en un tiempo "t", tendremos:

$$dx/dt = k'(a-x) \quad (3)$$

que integrando resulta:

$$\ln(a-x) = -k't + \ln a \quad (4)$$

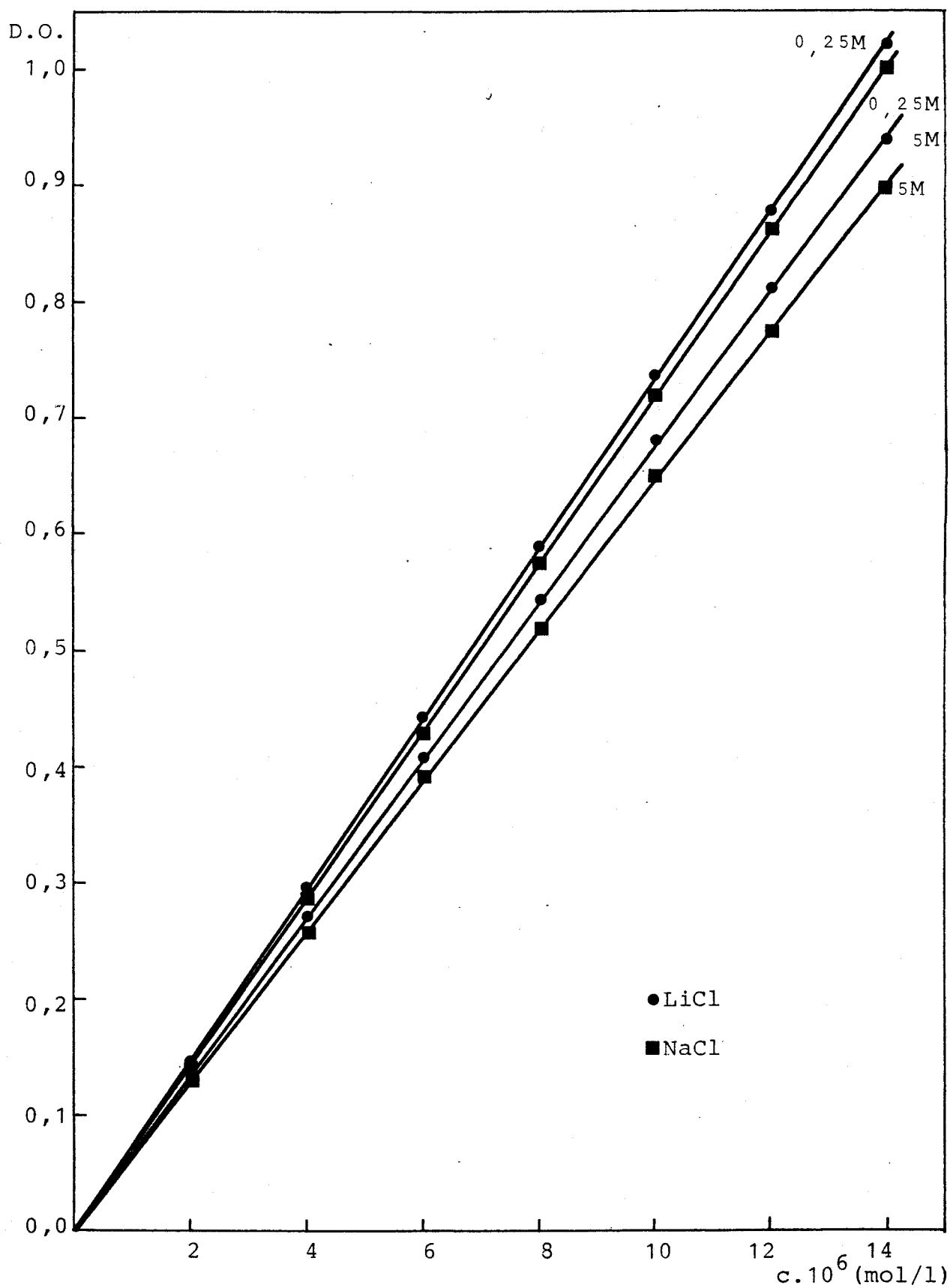
El valor de (a-x), concentración de anión bivalente del indicador que queda sin reaccionar en cada tiempo se obtiene a partir de la expresión:

$$\text{D.O.} = \epsilon l (a-x) \quad (5)$$

donde D.O. es la absorbancia, ϵ el coeficiente de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y l la longitud de la cubeta.

Los resultados experimentales se incluyen en las tablas (0). Como puede verse cada experiencia se ha repetido un mínimo de dos veces. Una representación gráfica de $\ln (a-x)$ frente a t correspondiente a una de las experiencias se incluye en la figura-4. Estas representaciones nos dan las constantes de velocidad de pseudo-primer orden en min^{-1} que se han recogido, junto con los datos experimentales en las tablas antes mencionadas, siendo el error máximo estimado en las pendientes de un 2%. Las constantes de segundo orden del proceso se obtuvieron a partir de los valores de las constantes anteriormente mencionadas dividiéndolas por la concentración de ión hidróxido. Estas constantes de segundo orden se expresan en $l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, y aparecen en la tabla (II).

Figura-3



Variación de la densidad óptica con la concentración de ABr_4^- , en presencia de electrolitos inertes y NaOH 0,1 M a 590 nm

TABLA -I

Coefficientes de extinción molar. $10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

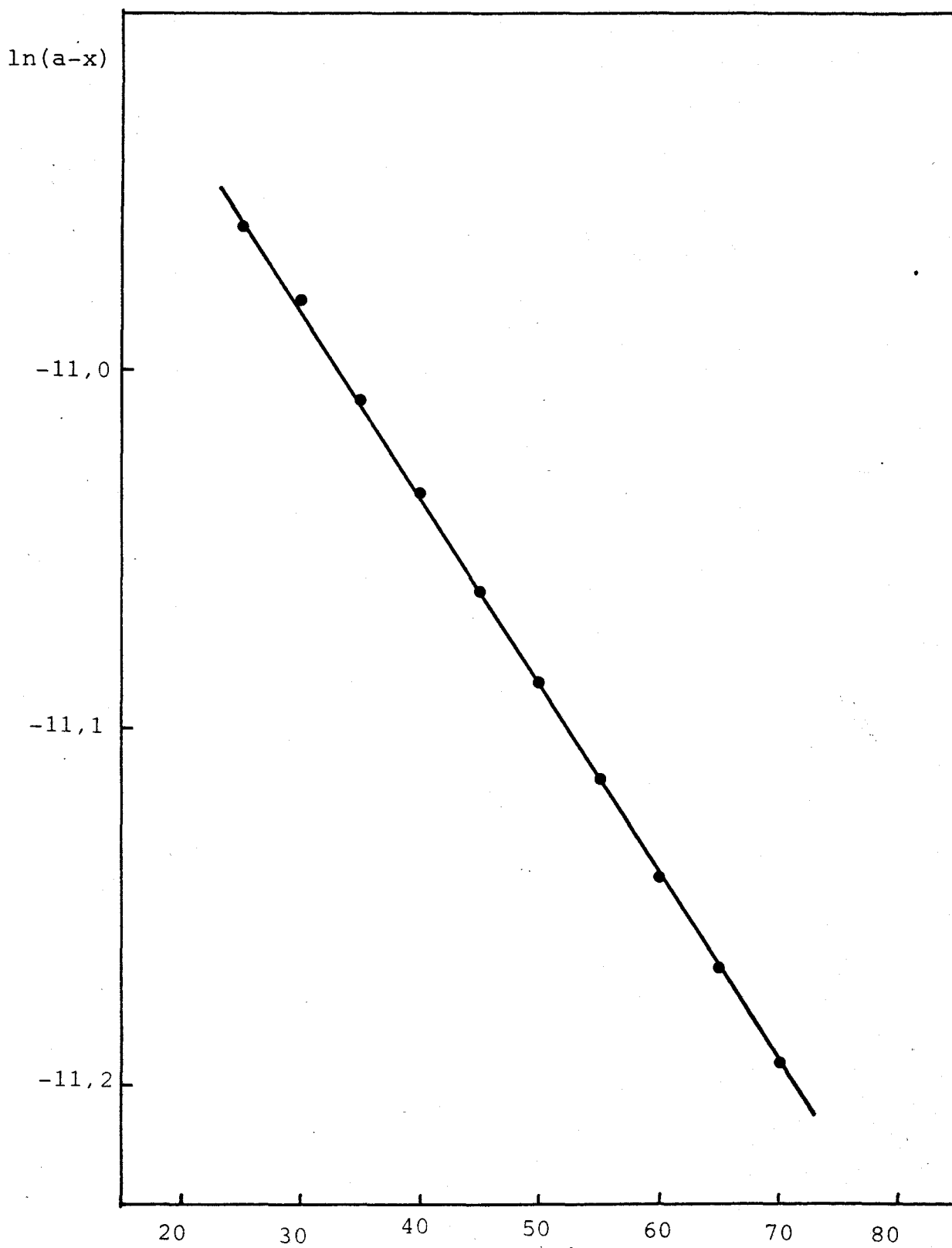
<u>C(M)</u>	<u>LiNO₃</u>	<u>NaNO₃</u>	<u>KNO₃</u>	<u>LiCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>KCl</u>
0,25	7,13	7,08	7,18	7,28	7,15	7,28
0,50	7,08	7,05	7,14	7,24	7,13	7,22
0,75	7,02*	6,90	7,08	7,20*	7,07*	7,18*
1,00	6,97	6,87	7,03	7,16	7,02	7,13
1,50	----	----	6,98*	----	----	----
2,00	6,88*	6,83*	6,93	7,05*	6,90*	7,00*
2,50	----	----	6,83	----	----	----
2,70	----	----	6,80	----	----	----
3,00	6,78	6,79	----	6,94	6,78	6,87
4,00	6,70*	6,77*	----	6,83*	6,59*	6,65
5,00	6,62	6,74	----	6,72	6,41	----

TABLA - I (Continuación)

Coefficientes de extinción molar. $10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

<u>C(M)</u>	<u>NaAc</u>	<u>KAc</u>	<u>LiClO₄</u>	<u>NaClO₄</u>	<u>KF</u>
0,25	7,28	7,27	7,11	7,35	7,26
0,50	7,20	7,17	6,99	7,27	7,17
0,75	7,19*	7,14*	6,92*	7,23*	7,13*
1,00	7,17	7,10	6,85	7,19	7,10
2,00	7,11*	7,07*	6,75*	7,07*	6,99*
3,00	7,06	7,04	6,65	6,96	6,89
4,00	6,93	6,87	----	6,88*	6,82
5,00	----	----	----	6,81	----

Figura-4



Variación de $\ln(a-x)$ frente al tiempo en presencia de LiCl 0,25 M, a 25°C

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiNO_3 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,214	1,70	-10,981	30	1,222	1,71	-10,974
40	1,158	1,62	-11,028	40	1,164	1,63	-11,023
50	1,097	1,54	-11,082	50	1,105	1,55	-11,075
60	1,046	1,47	-11,130	60	1,050	1,47	-11,126
70	0,988	1,39	-11,187	70	0,998	1,40	-11,177
80	0,943	1,32	-11,234	80	0,948	1,33	-11,228
90	0,897	1,26	-11,284	90	0,903	1,27	-11,277
100	0,854	1,20	-11,333	100	0,857	1,20	-11,329
110	0,812	1,14	-11,383	110	0,815	1,14	-11,379
120	0,773	1,08	-11,432	120	0,774	1,09	-11,431

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,08 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiNO_3 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,222	1,73	-10,967	30	1,245	1,76	-10,948
40	1,166	1,65	-11,014	40	1,186	1,68	-10,997
50	1,108	1,57	-11,065	50	1,130	1,60	-11,045
60	1,051	1,48	-11,118	60	1,070	1,51	-11,100
70	1,000	1,41	-11,167	70	1,016	1,44	-11,151
80	0,949	1,34	-11,220	80	0,965	1,36	-11,203
90	0,902	1,27	-11,270	90	0,916	1,29	-11,255
100	0,857	1,21	-11,322	100	0,869	1,23	-11,308
110	0,815	1,15	-11,372	110	0,826	1,17	-11,358
120	0,777	1,10	-11,420	120	0,788	1,11	-11,406

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,08.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,14.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en LiNO_3 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,225	1,74	-10,957	30	1,238	1,76	-10,946
40	1,172	1,67	-11,001	40	1,183	1,68	-10,992
50	1,114	1,59	-11,052	50	1,129	1,61	-11,038
60	1,058	1,51	-11,103	60	1,071	1,52	-11,091
70	1,009	1,44	-11,151	70	1,018	1,45	-11,142
80	0,960	1,37	-11,201	80	0,968	1,38	-11,192
90	0,914	1,30	-11,250	90	0,922	1,31	-11,241
100	0,872	1,24	-11,297	100	0,876	1,25	-11,292
110	0,827	1,18	-11,350	110	0,833	1,19	-11,342
120	0,789	1,12	-11,397	120	0,793	1,13	-11,392

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,99 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en LiNO_3 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,208	1,73	-10,963	30	1,218	1,75	-10,955
40	1,156	1,66	-11,007	40	1,168	1,68	-10,997
50	1,098	1,57	-11,059	50	1,112	1,60	-11,046
60	1,048	1,50	-11,105	60	1,061	1,52	-11,093
70	0,997	1,43	-11,155	70	1,011	1,45	-11,141
80	0,954	1,37	-11,199	80	0,965	1,38	-11,188
90	0,910	1,31	-11,246	90	0,921	1,32	-11,234
100	0,870	1,25	-11,291	100	0,878	1,26	-11,282
110	0,830	1,19	-11,338	110	0,838	1,20	-11,329
120	0,793	1,14	-11,384	120	0,798	1,14	-11,378

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en LiNO_3 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
35	1,219	1,77	-10,940	35	1,221	1,78	-10,939
45	1,178	1,71	-10,975	45	1,178	1,71	-10,975
55	1,135	1,65	-11,012	55	1,133	1,65	-11,013
65	1,095	1,59	-11,048	65	1,092	1,59	-11,050
75	1,054	1,53	-11,086	75	1,051	1,53	-11,089
85	1,017	1,48	-11,122	85	1,015	1,48	-11,123
95	0,980	1,43	-11,159	95	0,977	1,42	-11,162
105	0,946	1,38	-11,194	105	0,942	1,37	-11,198
115	0,910	1,32	-11,233	115	0,907	1,32	-11,236
125	0,878	1,28	-11,268	125	0,874	1,27	-11,273

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiNO_3 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
40	1,203	1,77	-10,940	40	1,210	1,78	-10,934
50	1,170	1,73	-10,967	50	1,180	1,74	-10,959
60	1,136	1,68	-10,997	60	1,146	1,69	-10,988
70	1,102	1,63	-11,027	70	1,109	1,64	-11,021
80	1,071	1,58	-11,056	80	1,073	1,58	-11,054
90	1,040	1,53	-11,085	90	1,043	1,54	-11,082
100	1,008	1,49	-11,116	100	1,013	1,49	-11,111
110	0,980	1,45	-11,145	110	0,983	1,45	-11,142
120	0,952	1,40	-11,174	120	0,954	1,41	-11,171
130	0,923	1,36	-11,205	130	0,925	1,36	-11,202

$$r = -0,9999$$

$$k' = 2,95.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9998$$

$$k' = 3,01.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiNO_3 4,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
50	1,192	1,78	-10,937	50	1,176	1,76	-10,950
60	1,170	1,75	-10,955	60	1,146	1,71	-10,976
75	1,132	1,69	-10,988	75	1,111	1,66	-11,007
90	1,089	1,63	-11,027	90	1,076	1,61	-11,039
105	1,054	1,57	-11,060	105	1,041	1,55	-11,072
120	1,019	1,52	-11,094	120	1,007	1,50	-11,105
135	0,982	1,47	-11,131	135	0,975	1,46	-11,138
150	0,947	1,41	-11,167	150	0,942	1,41	-11,172
165	0,916	1,37	-11,200	165	0,910	1,36	-11,207
175	0,896	1,34	-11,222	175	0,884	1,32	-11,236

$$r = -0,9998$$

$$k' = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9996$$

$$k' = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiNO_3 5,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
60	1,177	1,78	-10,937	60	1,200	1,81	-10,920
80	1,143	1,73	-10,967	120	1,084	1,64	-11,020
100	1,101	1,66	-11,004	180	0,967	1,46	-11,134
120	1,063	1,61	-11,039	300	0,779	1,18	-11,350
145	1,021	1,54	-11,080	345	0,719	1,08	-11,430
160	0,992	1,50	-11,108	405	0,646	0,98	-11,537
180	0,950	1,44	-11,152	435	0,611	0,92	-11,593
100	0,908	1,37	-11,197	480	0,562	0,85	-11,677

$$r = -0,9990$$

$$k' = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en NaNO_3 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,164	1,64	-11,017	30	1,141	1,61	-11,037
40	1,106	1,56	-11,068	40	1,085	1,53	-11,087
50	1,049	1,48	-11,121	50	1,029	1,45	-11,140
60	0,995	1,40	-11,174	60	0,977	1,38	-11,192
70	0,943	1,33	-11,228	70	0,927	1,31	-11,245
80	0,893	1,26	-11,282	80	0,878	1,24	-11,299
90	0,845	1,19	-11,337	90	0,834	1,18	-11,351
100	0,797	1,12	-11,395	100	0,790	1,11	-11,405
110	0,759	1,07	-11,445	110	0,752	1,06	-11,454
120	0,719	1,01	-11,499	120	0,712	1,00	-11,508

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,37 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaNO_3 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,150	1,63	-11,024	30	1,191	1,69	-10,989
40	1,090	1,55	-11,078	40	1,131	1,60	-11,041
50	1,031	1,46	-11,133	50	1,069	1,52	-11,097
60	0,976	1,38	-11,188	60	1,014	1,44	-11,150
70	0,924	1,31	-11,243	70	0,959	1,36	-11,206
80	0,873	1,24	-11,300	80	0,907	1,29	-11,261
90	0,824	1,17	-11,357	90	0,857	1,21	-11,318
100	0,778	1,10	-11,415	100	0,810	1,15	-11,375
110	0,738	1,05	-11,468	110	0,767	1,09	-11,429
120	0,699	0,99	-11,522	120	0,727	1,03	-11,483

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,57.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,53.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaNO_3 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,202	1,74	-10,958	30	1,212	1,76	-10,950
40	1,137	1,65	-11,014	40	1,148	1,66	-11,004
50	1,076	1,56	-11,069	50	1,088	1,58	-11,058
60	1,019	1,48	-11,123	60	1,031	1,49	-11,111
70	0,965	1,40	-11,178	70	0,974	1,41	-11,168
80	0,913	1,32	-11,233	80	0,919	1,33	-11,226
90	0,864	1,25	-11,288	90	0,869	1,26	-11,282
100	0,815	1,18	-11,347	100	0,826	1,20	-11,333
110	0,770	1,12	-11,403	110	0,778	1,13	-11,393
120	0,727	1,05	-11,461	120	0,736	1,07	-11,448

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en NaNO_3 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,151	1,68	-10,997	30	1,153	1,68	-10,995
40	1,089	1,59	-11,052	40	1,093	1,59	-11,049
50	1,034	1,51	-11,104	50	1,034	1,51	-11,104
60	0,979	1,43	-11,159	60	0,978	1,42	-11,160
70	0,925	1,35	-11,215	70	0,926	1,35	-11,214
80	0,875	1,27	-11,271	80	0,875	1,27	-11,271
90	0,828	1,21	-11,326	90	0,827	1,20	-11,327
100	0,783	1,14	-11,382	100	0,782	1,14	-11,383
110	0,742	1,08	-11,436	110	0,741	1,08	-11,437
120	0,699	1,02	-11,496	120	0,700	1,02	-11,494

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,53.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,55.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaNO_3 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,132	1,66	-11,008	30	1,180	1,72	-10,967
40	1,076	1,57	-11,059	40	1,124	1,64	-11,015
50	1,019	1,49	-11,113	50	1,066	1,56	-11,068
60	0,968	1,42	-11,165	60	1,010	1,48	-11,122
70	0,918	1,34	-11,218	70	0,959	1,40	-11,174
80	0,869	1,27	-11,272	80	0,910	1,33	-11,226
90	0,824	1,20	-11,326	90	0,862	1,26	-11,281
100	0,783	1,15	-11,377	100	0,815	1,19	-11,337
110	0,742	1,09	-11,430	110	0,773	1,13	-11,390
120	0,704	1,03	-11,483	120	0,732	1,07	-11,444

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,29.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,32.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaNO_3 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,155	1,70	-10,982	30	1,165	1,71	-10,974
40	1,099	1,62	-11,032	40	1,106	1,63	-11,026
50	1,045	1,54	-11,083	50	1,055	1,55	-11,073
60	0,990	1,46	-11,137	60	1,000	1,47	-11,127
70	0,941	1,38	-11,187	70	0,950	1,40	-11,178
80	0,892	1,31	-11,241	80	0,904	1,33	-11,227
90	0,848	1,25	-11,291	90	0,858	1,26	-11,280
100	0,803	1,18	-11,346	100	0,815	1,20	-11,331
110	0,764	1,12	-11,396	110	0,774	1,14	-11,383
120	0,724	1,07	-11,450	120	0,734	1,08	-11,436

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,20 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,12 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaNO_3 4,00 M, a 25°C

<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,152	1,70	-10,981	30	1,195	1,77	-10,944
40	1,091	1,61	-11,035	40	1,132	1,67	-10,998
50	1,040	1,54	-11,083	50	1,083	1,60	-11,043
60	0,991	1,46	-11,131	60	1,025	1,51	-11,098
70	0,942	1,39	-11,182	70	0,976	1,44	-11,147
80	0,894	1,32	-11,234	80	0,928	1,37	-11,197
90	0,848	1,25	-11,287	90	0,880	1,30	-11,250
100	0,809	1,20	-11,334	100	0,838	1,24	-11,299
110	0,767	1,13	-11,388	110	0,795	1,17	-11,352
120	0,729	1,08	-11,438	120	0,758	1,12	-11,399

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaNO_3 5,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,133	1,68	-10,993	30	1,140	1,69	-10,987
40	1,079	1,60	-11,042	40	1,081	1,60	-11,040
50	1,024	1,52	-11,094	50	1,030	1,53	-11,088
60	0,976	1,45	-11,142	60	0,977	1,45	-11,141
70	0,929	1,38	-11,192	70	0,929	1,38	-11,192
80	0,884	1,31	-11,241	80	0,883	1,31	-11,242
90	0,838	1,24	-11,295	90	0,840	1,25	-11,292
100	0,796	1,18	-11,346	100	0,798	1,18	-11,344
110	0,758	1,13	-11,395	110	0,760	1,13	-11,392
120	0,718	1,07	-11,449	120	0,721	1,07	-11,445

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KNO_3 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,233	1,71	-10,972	30	1,193	1,66	-11,005
40	1,167	1,62	-11,027	40	1,130	1,57	-11,060
50	1,106	1,54	-11,081	50	1,069	1,49	-11,115
60	1,041	1,45	-11,142	60	1,010	1,41	-11,172
70	0,985	1,37	-11,197	70	0,957	1,33	-11,226
80	0,931	1,30	-11,253	80	0,905	1,26	-11,282
90	0,881	1,23	-11,309	90	0,857	1,19	-11,336
100	0,832	1,16	-11,366	100	0,810	1,13	-11,392
110	0,787	1,10	-11,421	110	0,766	1,07	-11,448
120	0,744	1,04	-11,478	120	0,724	1,01	-11,505

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,63 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KNO_3 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,213	1,70	-10,983	30	1,206	1,69	-10,989
40	1,145	1,60	-11,041	40	1,138	1,59	-11,047
50	1,078	1,51	-11,101	50	1,074	1,50	-11,105
60	1,017	1,42	-11,160	60	1,014	1,42	-11,163
70	0,957	1,34	-11,221	70	0,955	1,34	-11,223
80	0,902	1,26	-11,280	80	0,901	1,26	-11,281
90	0,853	1,19	-11,336	90	0,850	1,19	-11,339
100	0,803	1,12	-11,396	100	0,801	1,12	-11,398
110	0,756	1,06	-11,456	110	0,755	1,06	-11,458
120	0,714	0,99	-11,513	120	0,714	0,99	-11,513

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,90.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,85.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KNO_3 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,210	1,71	-10,978	30	1,183	1,67	-11,000
35	1,143	1,61	-11,035	40	1,114	1,57	-11,060
45	1,077	1,52	-11,094	50	1,049	1,48	-11,121
55	1,013	1,43	-11,155	60	0,986	1,39	-11,182
65	0,956	1,35	-11,213	70	0,931	1,31	-11,240
75	0,902	1,27	-11,271	80	0,876	1,24	-11,301
85	0,844	1,19	-11,338	90	0,823	1,16	-11,363
95	0,795	1,12	-11,398	100	0,776	1,10	-11,422
105	0,750	1,06	-11,456	110	0,730	1,03	-11,483
115	0,704	0,99	-11,519	120	0,688	0,97	-11,542

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,03.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,03.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KNO_3 1,00 M, a 25°C .

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,212	1,72	-10,968	25	1,219	1,73	-10,962
35	1,144	1,63	-11,026	35	1,152	1,64	-11,019
45	1,076	1,53	-11,087	45	1,081	1,54	-11,082
55	1,018	1,45	-11,142	55	1,019	1,45	-11,141
65	0,954	1,36	-11,207	65	0,958	1,36	-11,203
75	0,898	1,28	-11,268	75	0,901	1,28	-11,264
85	0,844	1,20	-11,330	85	0,847	1,21	-11,326
95	0,794	1,13	-11,391	95	0,797	1,13	-11,387
105	0,748	1,06	-11,450	105	0,753	1,07	-11,444
115	0,702	0,99	-11,514	115	0,705	1,00	-11,510

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,08.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,09.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KNO_3 1,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,182	1,69	-10,986	25	1,194	1,71	-10,976
35	1,112	1,59	-11,047	35	1,127	1,61	-11,033
45	1,044	1,50	-11,110	45	1,061	1,52	-11,094
55	0,983	1,41	-11,170	55	0,995	1,43	-11,158
65	0,922	1,32	-11,234	65	0,939	1,35	-11,216
75	0,867	1,24	-11,296	75	0,878	1,26	-11,283
85	0,817	1,17	-11,355	85	0,826	1,18	-11,344
95	0,768	1,10	-11,417	95	0,776	1,11	-11,407
105	0,721	1,03	-11,480	105	0,728	1,04	-11,470
115	0,678	0,97	-11,542	115	0,688	0,98	-11,527

$$r = -0,9999$$

$$k = 6,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,19 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KNO_3 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,205	1,74	-10,959	25	1,195	1,73	-10,968
35	1,136	1,64	-11,018	35	1,126	1,63	-11,027
45	1,066	1,54	-11,082	45	1,057	1,53	-11,090
55	1,004	1,45	-11,142	55	0,998	1,44	-11,148
65	0,941	1,36	-11,207	65	0,935	1,35	-11,213
75	0,886	1,28	-11,267	75	0,877	1,27	-11,277
85	0,830	1,20	-11,332	85	0,824	1,19	-11,339
95	0,781	1,13	-11,393	95	0,775	1,12	-11,401
105	0,733	1,06	-11,456	105	0,728	1,05	-11,463
115	0,690	1,00	-11,517	115	0,685	0,99	-11,526

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,23.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,22.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KNO_3 2,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,186	1,74	-10,961	25	1,171	1,71	-10,974
35	1,113	1,63	-11,025	35	1,103	1,61	-11,034
45	1,049	1,54	-11,084	45	1,039	1,52	-11,093
55	0,976	1,43	-11,156	55	0,970	1,42	-11,162
65	0,926	1,36	-11,209	65	0,912	1,34	-11,224
75	0,870	1,27	-11,271	75	0,856	1,25	-11,287
85	0,815	1,19	-11,336	85	0,804	1,18	-11,350
95	0,766	1,12	-11,398	95	0,757	1,11	-11,410
105	0,719	1,05	-11,462	105	0,708	1,04	-11,477
115	0,677	0,99	-11,522	115	0,667	0,98	-11,537

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,29 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KNO_3 2,70 M, a 25°C

<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,181	1,74	-10,961	25	1,178	1,73	-10,963
35	1,107	1,63	-11,026	35	1,109	1,63	-11,024
45	1,041	1,53	-11,087	45	1,041	1,53	-11,087
55	0,976	1,44	-11,152	55	0,977	1,44	-11,151
65	0,915	1,35	-11,216	65	0,918	1,35	-11,213
75	0,860	1,26	-11,278	75	0,858	1,26	-11,280
85	0,808	1,19	-11,340	85	0,805	1,18	-11,344
95	0,757	1,11	-11,406	95	0,756	1,11	-11,407
105	0,712	1,04	-11,467	105	0,711	1,05	-11,468
115	0,668	0,98	-11,531	115	0,667	0,98	-11,532

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,33 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,35 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiCl 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,269	1,74	-10,958	25	1,257	1,73	-10,967
30	1,240	1,70	-10,981	30	1,226	1,68	-10,992
35	1,207	1,65	-11,008	35	1,193	1,64	-11,020
40	1,176	1,61	-11,034	40	1,162	1,60	-11,046
45	1,144	1,57	-11,061	45	1,131	1,55	-11,073
50	1,114	1,53	-11,088	50	1,102	1,51	-11,099
55	1,084	1,49	-11,115	55	1,072	1,47	-11,126
60	1,057	1,45	-11,141	60	1,045	1,43	-11,152
65	1,030	1,41	-11,166	65	1,017	1,40	-11,179
70	1,002	1,38	-11,194	70	0,990	1,36	-11,206

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,28.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,31.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiCl 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,256	1,74	-10,959	25	1,250	1,73	-10,965
30	1,223	1,69	-10,988	30	1,217	1,68	-10,994
35	1,189	1,64	-11,018	35	1,183	1,63	-11,024
40	1,157	1,60	-11,043	40	1,151	1,59	-11,049
45	1,124	1,55	-11,075	45	1,118	1,54	-11,081
50	1,092	1,51	-11,101	50	1,088	1,59	-11,107
55	1,063	1,47	-11,128	55	1,056	1,46	-11,135
60	1,032	1,43	-11,155	60	1,028	1,42	-11,162
65	1,004	1,39	-11,184	65	0,998	1,38	-11,191
70	0,976	1,35	-11,213	70	0,969	1,34	-11,220

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,63 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiCl 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,239	1,72	-10,971	25	1,236	1,72	-10,971
30	1,206	1,68	-10,994	30	1,203	1,67	-10,971
35	1,172	1,63	-11,024	35	1,168	1,62	-11,030
40	1,139	1,58	-11,055	40	1,135	1,58	-11,056
45	1,106	1,54	-11,081	45	1,102	1,53	-11,087
50	1,073	1,49	-11,114	50	1,072	1,49	-11,114
55	1,042	1,45	-11,141	55	1,041	1,45	-11,141
60	1,012	1,41	-11,169	60	1,012	1,41	-11,169
65	0,984	1,37	-11,198	65	0,982	1,36	-11,205
70	0,957	1,33	-11,228	70	0,953	1,32	-11,235

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,79.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,77.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiCl 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,235	1,72	-10,970	25	1,234	1,72	-10,970
30	1,202	1,68	-10,994	30	1,201	1,68	-10,994
35	1,169	1,63	-11,024	35	1,167	1,63	-11,024
40	1,137	1,59	-11,049	40	1,134	1,58	-11,053
45	1,103	1,54	-11,081	45	1,103	1,54	-11,081
50	1,070	1,48	-11,114	50	1,071	1,49	-11,114
55	1,040	1,45	-11,141	55	1,041	1,45	-11,141
60	1,010	1,41	-11,169	60	1,010	1,41	-11,169
65	0,981	1,37	-11,198	65	0,981	1,37	-11,198
70	0,953	1,33	-11,227	70	0,953	1,33	-11,227

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,78.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,77.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiCl 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,225	1,74	-10,960	25	1,230	1,75	-10,956
30	1,192	1,69	-10,988	30	1,197	1,70	-10,984
35	1,161	1,65	-11,014	35	1,167	1,66	-11,009
40	1,131	1,60	-11,040	40	1,134	1,61	-11,038
45	1,100	1,56	-11,068	45	1,105	1,57	-11,064
50	1,069	1,52	-11,097	50	1,075	1,52	-11,091
55	1,041	1,48	-11,123	55	1,049	1,49	-11,116
60	1,013	1,44	-11,150	60	1,018	1,44	-11,146
65	0,984	1,40	-11,179	65	0,991	1,41	-11,172
70	0,958	1,36	-11,206	70	0,965	1,37	-11,199

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,46.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,40.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiCl 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,226	1,77	-10,944	25	1,231	1,77	-10,940
30	1,198	1,73	-10,967	30	1,204	1,73	-10,962
35	1,171	1,69	-10,990	35	1,174	1,69	-10,988
40	1,144	1,65	-11,013	40	1,148	1,65	-11,010
45	1,116	1,61	-11,038	45	1,121	1,62	-11,033
50	1,090	1,57	-11,061	50	1,094	1,58	-11,058
55	1,062	1,53	-11,087	55	1,068	1,54	-11,082
60	1,037	1,49	-11,111	60	1,043	1,50	-11,105
65	1,012	1,46	-11,136	65	1,017	1,47	-11,131
70	0,987	1,42	-11,161	70	0,993	1,43	-11,155

$$r = -0,9998$$

$$k' = 4,83.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,79.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en LiCl 4,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,197	1,75	-10,952	30	1,190	1,74	-10,957
40	1,154	1,69	-10,988	40	1,144	1,68	-10,997
50	1,107	1,62	-11,030	50	1,099	1,61	-11,037
60	1,067	1,56	-11,066	60	1,059	1,55	-11,074
70	1,024	1,50	-11,108	70	1,013	1,48	-11,118
80	0,987	1,44	-11,144	80	0,976	1,43	-11,156
90	0,949	1,39	-11,184	90	0,940	1,38	-11,193
100	0,910	1,33	-11,226	100	0,902	1,32	-11,234
110	0,876	1,28	-11,264	110	0,866	1,27	-11,275
120	0,844	1,24	-11,301	120	0,835	1,22	-11,312

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,91.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,95.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiCl 5,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,209	1,80	-10,925	30	1,202	1,79	-10,931
40	1,173	1,75	-10,955	40	1,166	1,74	-10,961
50	1,135	1,69	-10,988	50	1,132	1,69	-10,991
60	1,101	1,64	-11,019	60	1,094	1,63	-11,025
70	1,070	1,59	-11,047	70	1,062	1,58	-11,055
80	1,036	1,54	-11,079	80	1,029	1,53	-11,086
90	1,005	1,50	-11,110	90	0,997	1,48	-11,118
100	0,974	1,45	-11,141	100	0,966	1,44	-11,149
110	0,944	1,41	-11,172	110	0,934	1,39	-11,183
120	0,915	1,36	-11,204	120	0,905	1,35	-11,215

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaCl 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,227	1,72	-10,972	25	1,231	1,72	-10,969
30	1,197	1,68	-10,997	30	1,199	1,68	-10,995
35	1,166	1,63	-11,023	35	1,167	1,63	-11,023
40	1,134	1,59	-11,051	40	1,136	1,59	-11,049
45	1,104	1,54	-11,078	45	1,105	1,55	-11,077
50	1,075	1,50	-11,105	50	1,075	1,50	-11,105
55	1,045	1,46	-11,133	55	1,046	1,46	-11,132
60	1,015	1,42	-11,162	60	1,018	1,42	-11,159
65	0,990	1,39	-11,187	65	0,991	1,39	-11,187
70	0,963	1,35	-11,215	70	0,963	1,35	-11,215

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,44.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,42.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaCl 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,210	1,70	-10,984	25	1,236	1,73	-10,962
30	1,176	1,65	-11,012	30	1,201	1,68	-10,991
35	1,142	1,60	-11,041	35	1,169	1,64	-11,018
40	1,108	1,55	-11,072	40	1,136	1,59	-11,047
45	1,077	1,51	-11,100	45	1,102	1,54	-11,077
50	1,044	1,46	-11,131	50	1,068	1,50	-11,108
55	1,012	1,42	-11,162	55	1,039	1,46	-11,136
60	0,983	1,38	-11,191	60	1,008	1,41	-11,166
65	0,954	1,34	-11,221	65	0,979	1,37	-11,195
70	0,927	1,30	-11,250	70	0,950	1,33	-11,225

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,95 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,86 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaCl 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,214	1,72	-10,973	25	1,228	1,74	-10,961
30	1,180	1,67	-11,001	30	1,193	1,69	-10,990
35	1,144	1,62	-11,032	35	1,157	1,64	-11,021
40	1,109	1,57	-11,063	40	1,121	1,58	-11,052
45	1,076	1,52	-11,093	45	1,085	1,53	-11,085
50	1,042	1,47	-11,126	50	1,053	1,49	-11,115
55	1,010	1,43	-11,157	55	1,020	1,44	-11,147
60	0,978	1,38	-11,189	60	0,986	1,39	-11,181
65	0,948	1,34	-11,220	65	0,958	1,35	-11,210
70	0,918	1,30	-11,252	70	0,928	1,31	-11,241

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,27 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en NaCl 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,199	1,71	-10,978	25	1,213	1,73	-10,966
30	1,164	1,66	-11,007	30	1,179	1,68	-10,994
35	1,126	1,60	-11,040	35	1,140	1,62	-11,028
40	1,092	1,56	-11,071	40	1,104	1,57	-11,060
45	1,056	1,50	-11,105	45	1,068	1,52	-11,093
50	1,022	1,46	-11,137	50	1,034	1,47	-11,126
55	0,991	1,41	-11,168	55	1,000	1,42	-11,159
60	0,959	1,37	-11,201	60	0,970	1,38	-11,190
65	0,928	1,32	-11,234	65	0,939	1,34	-11,222
70	0,898	1,28	-11,267	70	0,908	1,29	-11,256

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,45.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,48.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaCl 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,167	1,69	-10,987	25	1,184	1,72	-10,973
30	1,130	1,64	-11,020	30	1,144	1,66	-11,007
35	1,090	1,58	-11,056	35	1,107	1,60	-11,040
40	1,055	1,53	-11,088	40	1,067	1,55	-11,077
45	1,017	1,47	-11,125	45	1,033	1,50	-11,109
50	0,984	1,43	-11,158	50	0,993	1,44	-11,149
55	0,949	1,38	-11,194	55	0,963	1,40	-11,179
60	0,916	1,33	-11,229	60	0,931	1,35	-11,213
65	0,884	1,28	-11,265	65	0,897	1,30	-11,250
70	0,854	1,24	-11,300	70	0,867	1,26	-11,284

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,97 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,92 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en NaCl 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,153	1,70	-10,982	25	1,162	1,71	-10,974
30	1,112	1,64	-11,018	30	1,124	1,66	-11,007
35	1,072	1,58	-11,055	35	1,084	1,60	-11,043
40	1,037	1,53	-11,088	40	1,043	1,54	-11,082
45	1,001	1,48	-11,123	45	1,011	1,49	-11,113
50	0,967	1,43	-11,158	50	0,973	1,44	-11,151
55	0,932	1,37	-11,195	55	0,939	1,39	-11,187
60	0,899	1,33	-11,231	60	0,906	1,34	-11,223
65	0,868	1,28	-11,266	65	0,873	1,29	-11,260
70	0,836	1,23	-11,303	70	0,841	1,24	-11,297

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,18 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaCl 4,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,091	1,66	-11,009	25	1,157	1,76	-10,950
40	1,023	1,55	-11,073	30	1,113	1,69	-10,989
50	0,950	1,44	-11,147	35	1,076	1,63	-11,023
60	0,895	1,36	-11,207	40	1,036	1,57	-11,061
65	0,855	1,30	-11,253	45	1,001	1,52	-11,095
70	0,827	1,25	-11,286	50	0,966	1,47	-11,131
75	0,798	1,21	-11,322	55	0,932	1,41	-11,167
80	0,771	1,17	-11,356	60	0,900	1,37	-11,202
85	0,743	1,13	-11,393	65	0,871	1,32	-11,234
90	0,716	1,09	-11,430	70	0,838	1,27	-11,273

$$r = -0,9997$$

$$k' = 7,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,12 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reaccion entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaCl 5,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,092	1,70	-10,979	30	1,092	1,70	-10,979
40	1,018	1,59	-11,050	40	1,018	1,59	-11,050
50	0,955	1,49	-11,114	50	0,955	1,49	-11,114
60	0,897	1,40	-11,176	60	0,897	1,40	-11,176
65	0,865	1,35	-11,213	65	0,865	1,35	-11,213
70	0,830	1,30	-11,254	70	0,830	1,30	-11,254
75	0,805	1,26	-11,284	75	0,805	1,26	-11,284
80	0,779	1,22	-11,317	80	0,779	1,22	-11,317
85	0,755	1,18	-11,349	85	0,755	1,18	-11,349
90	0,730	1,14	-11,382	90	0,730	1,14	-11,382

$$r = -0,9997$$

$$k' = 6,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9997$$

$$k' = 6,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KCl 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,235	1,70	-10,985	25	1,227	1,68	-10,992
30	1,201	1,65	-11,013	30	1,192	1,64	-11,021
35	1,167	1,60	-11,042	35	1,157	1,59	-11,050
40	1,135	1,56	-11,070	40	1,124	1,54	-11,079
45	1,104	1,52	-11,097	45	1,094	1,50	-11,106
50	1,068	1,47	-11,130	50	1,062	1,46	-11,136
55	1,039	1,43	-11,158	55	1,032	1,42	-11,165
60	1,009	1,38	-11,187	60	1,001	1,37	-11,195
65	0,981	1,35	-11,215	65	0,972	1,33	-11,225
70	0,952	1,31	-11,245	70	0,944	1,30	-11,254

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,79 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,81 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KCl 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,219	1,69	-10,989	25	1,201	1,66	-11,004
30	1,182	1,64	-11,020	30	1,165	1,61	-11,034
35	1,143	1,58	-11,053	35	1,127	1,56	-11,068
40	1,107	1,53	-11,085	40	1,092	1,51	-11,099
45	1,071	1,48	-11,119	45	1,059	1,47	-11,130
50	1,034	1,43	-11,154	50	1,025	1,42	-11,162
55	1,003	1,39	-11,184	55	0,992	1,37	-11,195
60	0,971	1,34	-11,217	60	0,962	1,33	-11,226
65	0,940	1,30	-11,249	65	0,930	1,29	-11,260
70	0,911	1,26	-11,280	70	0,901	1,25	-11,291

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,51.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,40.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KCl 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,193	1,66	-11,005	25	1,172	1,63	-11,022
30	1,153	1,61	-11,039	30	1,132	1,58	-11,057
35	1,113	1,55	-11,074	35	1,095	1,53	-11,090
40	1,074	1,50	-11,110	40	1,059	1,48	-11,124
45	1,036	1,44	-11,146	45	1,024	1,43	-11,157
50	1,002	1,40	-11,179	50	0,989	1,38	-11,192
55	0,967	1,35	-11,215	55	0,953	1,33	-11,229
60	0,934	1,30	-11,249	60	0,922	1,28	-11,262
65	0,901	1,26	-11,285	65	0,891	1,24	-11,297
70	0,869	1,21	-11,322	70	0,861	1,20	-11,331

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,03 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KCl 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,209	1,69	-10,985	20	1,214	1,70	-10,981
25	1,167	1,64	-11,021	25	1,169	1,64	-11,019
30	1,127	1,58	-11,056	30	1,128	1,58	-11,055
35	1,084	1,52	-11,095	35	1,086	1,52	-11,093
40	1,046	1,47	-11,130	40	1,048	1,47	-11,128
45	1,009	1,41	-11,166	45	1,010	1,42	-11,165
50	0,973	1,36	-11,203	50	0,975	1,37	-11,201
55	0,940	1,32	-11,237	55	0,940	1,32	-11,237
60	0,906	1,27	-11,274	60	0,907	1,27	-11,273
65	0,875	1,23	-11,309	65	0,875	1,23	-11,309

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,22.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,27.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KCl 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,152	1,65	-11,015	20	1,159	1,66	-11,009
25	1,105	1,58	-11,057	25	1,114	1,59	-11,049
30	1,066	1,52	-11,093	30	1,071	1,53	-11,088
35	1,025	1,46	-11,132	35	1,030	1,47	-11,127
40	0,982	1,40	-11,175	40	0,989	1,41	-11,168
45	0,937	1,34	-11,222	45	0,947	1,35	-11,211
50	0,898	1,28	-11,264	50	0,912	1,30	-11,249
55	0,865	1,24	-11,302	55	0,877	1,25	-11,288
60	0,828	1,18	-11,345	60	0,838	1,20	-11,333
65	0,799	1,14	-11,381	65	0,804	1,15	-11,375

$$r = -0,9997$$

$$k' = 8,25 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9998$$

$$k' = 8,12 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KCl 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,125	1,64	-11,020	20	1,112	1,62	-11,031
25	1,075	1,56	-11,065	25	1,062	1,55	-11,077
30	1,028	1,50	-11,110	30	1,014	1,48	-11,124
35	0,982	1,43	-11,156	35	0,973	1,42	-11,165
40	0,939	1,37	-11,200	40	0,928	1,35	-11,212
45	0,897	1,31	-11,246	45	0,885	1,29	-11,260
50	0,857	1,25	-11,292	50	0,845	1,23	-11,306
55	0,818	1,19	-11,338	55	0,810	1,18	-11,348
60	0,780	1,14	-11,386	60	0,775	1,13	-11,392
65	0,748	1,09	-11,428	65	0,738	1,07	-11,441

$$r = -0,9999$$

$$k' = 9,11.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 9,07.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KCl 4,00 M, a 25°C

<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,096	1,65	-11,014	20	1,075	1,62	-11,033
25	1,045	1,57	-11,061	25	1,038	1,56	-11,068
30	0,994	1,49	-11,112	30	0,989	1,49	-11,117
35	0,949	1,43	-11,158	35	0,945	1,42	-11,162
40	0,902	1,36	-11,209	40	0,899	1,35	-11,212
45	0,859	1,29	-11,257	45	0,854	1,28	-11,263
50	0,819	1,23	-11,305	50	0,814	1,22	-11,311
55	0,775	1,16	-11,360	55	0,775	1,16	-11,412
60	0,745	1,12	-11,400	60	0,736	1,11	-11,412
65	0,711	1,07	-11,447	65	0,699	1,05	-11,464

$$r = -0,9998$$

$$k' = 9,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9998$$

$$k' = 9,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en NaAc 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,256	1,73	-10,967	25	1,276	1,76	-10,952
30	1,226	1,68	-10,992	30	1,244	1,71	-10,977
35	1,193	1,64	-11,019	35	1,208	1,66	-11,006
40	1,160	1,59	-11,047	40	1,173	1,61	-11,036
45	1,128	1,55	-11,075	45	1,140	1,57	-11,064
50	1,096	1,51	-11,104	50	1,107	1,52	-11,094
55	1,066	1,46	-11,131	55	1,076	1,48	-11,122
60	1,036	1,42	-11,160	60	1,046	1,44	-11,150
65	1,007	1,38	-11,188	65	1,017	1,40	-11,178
70	0,978	1,34	-11,218	70	0,987	1,36	-11,208

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaAc 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,231	1,71	-10,978	25	1,252	1,74	-10,961
30	1,197	1,66	-11,006	30	1,216	1,69	-10,990
35	1,160	1,61	-11,037	35	1,178	1,63	-11,022
40	1,126	1,56	-11,067	40	1,141	1,58	-11,054
45	1,092	1,51	-11,098	45	1,107	1,54	-11,084
50	1,057	1,47	-11,130	50	1,070	1,48	-11,118
55	1,025	1,42	-11,161	55	1,036	1,44	-11,150
60	0,993	1,38	-11,193	60	1,006	1,40	-11,180
65	0,962	1,33	-11,224	65	0,975	1,35	-11,211
70	0,931	1,29	-11,257	70	0,943	1,31	-11,244

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,22 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaAc 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,254	1,74	-10,956	25	1,238	1,72	-10,969
30	1,219	1,70	-10,985	30	1,202	1,67	-10,999
35	1,180	1,64	-11,017	35	1,161	1,61	-11,034
40	1,141	1,59	-11,051	40	1,122	1,56	-11,068
45	1,103	1,53	-11,085	45	1,086	1,51	-11,100
50	1,067	1,48	-11,118	50	1,050	1,46	-11,134
55	1,032	1,44	-11,151	55	1,014	1,41	-11,169
60	0,994	1,38	-11,189	60	0,981	1,36	-11,202
65	0,961	1,34	-11,223	65	0,948	1,32	-11,236
70	0,928	1,29	-11,258	70	0,915	1,27	-11,272

$$r = -0,9997$$

$$k' = 6,76.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,74.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2,10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaAc 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,244	1,74	-10,962	25	1,229	1,71	-10,974
30	1,207	1,68	-10,992	30	1,189	1,66	-11,007
35	1,166	1,63	-11,026	35	1,149	1,60	-11,041
40	1,126	1,57	-11,061	40	1,109	1,55	-11,076
45	1,087	1,52	-11,097	45	1,071	1,49	-11,111
50	1,050	1,46	-11,131	50	1,035	1,44	-11,146
55	1,012	1,41	-11,168	55	0,998	1,39	-11,182
60	0,979	1,37	-11,201	60	0,965	1,35	-11,216
65	0,943	1,32	-11,239	65	0,932	1,30	-11,250
70	0,911	1,27	-11,273	70	0,899	1,25	-11,286

$$r = -0,9998$$

$$k' = 6,98 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,95 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaAc 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,252	1,76	-10,948	20	1,234	1,73	-10,962
25	1,209	1,70	-10,983	25	1,197	1,68	-10,993
30	1,173	1,65	-11,013	30	1,153	1,62	-11,030
35	1,129	1,59	-11,051	35	1,116	1,57	-11,063
40	1,092	1,54	-11,084	40	1,078	1,52	-11,097
45	1,055	1,48	-11,119	45	1,039	1,46	-11,134
50	1,019	1,43	-11,154	50	1,004	1,41	-11,168
55	0,982	1,38	-11,191	55	0,969	1,36	-11,204
60	0,949	1,33	-11,225	60	0,935	1,31	-11,240
65	0,917	1,29	-11,259	65	0,905	1,27	-11,272

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,94 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,96 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaAc 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,275	1,81	-10,922	20	1,253	1,77	-10,939
25	1,240	1,76	-10,950	25	1,213	1,72	-10,972
30	1,204	1,70	-10,979	30	1,176	1,67	-11,003
35	1,164	1,65	-11,013	35	1,138	1,61	-11,035
40	1,128	1,60	-11,044	40	1,104	1,56	-11,066
45	1,093	1,55	-11,076	45	1,070	1,52	-11,097
50	1,058	1,50	-11,108	50	1,035	1,47	-11,130
55	1,026	1,45	-11,139	55	1,002	1,42	-11,163
60	0,994	1,41	-11,171	60	0,970	1,37	-11,195
65	0,963	1,36	-11,202	65	0,941	1,33	-11,226

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,28 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en NaAc 4,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,242	1,79	-10,930	25	1,247	1,80	-10,926
30	1,214	1,75	-10,953	30	1,219	1,76	-10,949
35	1,181	1,70	-10,980	35	1,186	1,71	-10,976
40	1,149	1,66	-11,008	40	1,155	1,67	-11,003
45	1,120	1,62	-11,033	45	1,123	1,62	-11,031
50	1,090	1,57	-11,061	50	1,094	1,58	-11,057
55	1,060	1,53	-11,088	55	1,068	1,54	-11,081
60	1,030	1,49	-11,117	60	1,039	1,50	-11,109
65	1,005	1,45	-11,149	65	1,011	1,46	-11,136
70	0,980	1,41	-11,167	70	0,984	1,42	-11,163

$$r = -0,9998$$

$$k' = 5,34.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,29.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KAc 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,259	1,73	-10,964	25	1,230	1,69	-10,987
30	1,223	1,68	-10,993	30	1,199	1,65	-11,013
35	1,185	1,63	-11,025	35	1,162	1,60	-11,044
40	1,150	1,58	-11,055	40	1,127	1,55	-11,075
45	1,114	1,53	-11,086	45	1,092	1,50	-11,106
50	1,080	1,49	-11,117	50	1,059	1,46	-11,137
55	1,048	1,44	-11,147	55	1,028	1,41	-11,167
60	1,015	1,40	-11,179	60	0,995	1,37	-11,199
65	0,984	1,35	-11,210	65	0,963	1,32	-11,232
70	0,955	1,31	-11,240	70	0,936	1,29	-11,260

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,16 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KAc 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,194	1,67	-11,003	25	1,194	1,67	-11,003
30	1,153	1,61	-11,038	30	1,155	1,62	-11,036
35	1,115	1,56	-11,071	35	1,116	1,56	-11,070
40	1,077	1,50	-11,106	40	1,078	1,50	-11,105
45	1,040	1,45	-11,141	45	1,040	1,45	-11,141
50	1,006	1,40	-11,174	50	1,005	1,40	-11,175
55	0,973	1,36	-11,208	55	0,970	1,35	-11,211
60	0,940	1,31	-11,212	60	0,937	1,31	-11,245
65	0,907	1,27	-11,278	65	0,906	1,26	-11,279
70	0,877	1,22	-11,311	70	0,876	1,22	-11,312

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,84 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,92 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KAc 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,185	1,66	-11,006	25	1,196	1,68	-10,996
30	1,141	1,60	-11,043	30	1,153	1,62	-11,033
35	1,101	1,54	-11,079	35	1,110	1,56	-11,071
40	1,060	1,49	-11,117	40	1,070	1,50	-11,108
45	1,021	1,43	-11,155	45	1,030	1,44	-11,146
50	0,986	1,38	-11,189	50	0,991	1,39	-11,184
55	0,945	1,32	-11,232	55	0,995	1,34	-11,221
60	0,912	1,28	-11,276	60	0,920	1,29	-11,259
65	0,878	1,23	-11,305	65	0,886	1,24	-11,296
70	0,848	1,19	-11,340	70	0,853	1,20	-11,334

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,47.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,52.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KAc 1,00M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,168	1,65	-11,015	25	1,186	1,67	-11,000
30	1,124	1,58	-11,054	30	1,141	1,61	-11,039
35	1,081	1,52	-11,093	35	1,096	1,54	-11,079
40	1,039	1,46	-11,132	40	1,054	1,48	-11,118
45	0,998	1,41	-11,172	45	1,012	1,43	-11,159
50	0,958	1,35	-11,213	50	0,973	1,37	-11,198
55	0,921	1,30	-11,253	55	0,935	1,32	-11,238
60	0,886	1,25	-11,291	60	0,899	1,27	-11,277
65	0,852	1,20	-11,331	65	0,864	1,22	-11,317
70	0,819	1,15	-11,370	70	0,830	1,17	-11,357

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,91.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,94.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KAc 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,225	1,73	-10,963	20	1,222	1,73	-10,966
25	1,176	1,66	-11,004	25	1,174	1,66	-11,006
30	1,124	1,59	-11,049	30	1,124	1,59	-11,049
35	1,079	1,53	-11,090	35	1,077	1,52	-11,092
40	1,031	1,46	-11,136	40	1,032	1,46	-11,135
45	0,990	1,40	-11,176	45	0,989	1,40	-11,177
50	0,949	1,34	-11,219	50	0,947	1,34	-11,221
55	0,907	1,28	-11,264	55	0,907	1,28	-11,264
60	0,868	1,23	-11,308	60	0,870	1,23	-11,305
65	0,833	1,18	-11,349	65	0,833	1,18	-11,349

$$r = -0,9999$$

$$k' = 8,61 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KAc 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,220	1,73	-10,963	20	1,226	1,74	-10,958
25	1,172	1,66	-11,003	25	1,177	1,67	-10,999
30	1,121	1,59	-11,048	30	1,129	1,60	-11,041
35	1,073	1,52	-11,091	35	1,083	1,54	-11,082
40	1,026	1,46	-11,136	40	1,036	1,47	-11,126
45	0,986	1,40	-11,176	45	0,995	1,41	-11,167
50	0,943	1,34	-11,221	50	0,953	1,35	-11,210
55	0,904	1,28	-11,263	55	0,913	1,30	-11,253
60	0,866	1,23	-11,306	60	0,874	1,24	-11,297
65	0,829	1,18	-11,349	65	0,838	1,19	-11,339

$$r = -0,9999$$

$$k' = 8.61 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 8.49 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KAc 4,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,192	1,73	-10,962	25	1,202	1,75	-10,954
30	1,153	1,68	-10,995	30	1,158	1,69	-10,991
35	1,111	1,62	-11,032	35	1,115	1,62	-11,029
40	1,071	1,56	-11,069	40	1,074	1,56	-11,066
45	1,031	1,50	-11,107	45	1,033	1,50	-11,105
50	0,994	1,45	-11,144	50	0,996	1,45	-11,142
55	0,956	1,39	-11,183	55	0,959	1,40	-11,180
60	0,921	1,34	-11,220	60	0,923	1,34	-11,218
65	0,887	1,29	-11,258	65	0,889	1,29	-11,255
70	0,854	1,24	-11,296	70	0,858	1,25	-11,291

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,47 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en LiClO_4 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,182	1,66	-11,004	30	1,184	1,67	-11,003
40	1,129	1,59	-11,050	40	1,129	1,59	-11,050
50	1,075	1,51	-11,099	50	1,074	1,51	-11,100
60	1,026	1,44	-11,146	60	1,025	1,44	-11,147
70	0,970	1,36	-11,202	70	0,969	1,36	-11,203
80	0,922	1,30	-11,215	80	0,923	1,30	-11,252
90	0,878	1,23	-11,302	90	0,877	1,23	-11,303
100	0,837	1,18	-11,349	100	0,836	1,18	-11,351
110	0,799	1,12	-11,396	110	0,798	1,12	-11,397
120	0,760	1,07	-11,446	120	0,760	1,07	-11,446

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en LiClO_4 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,186	1,70	-10,984	30	1,187	1,70	-10,983
40	1,136	1,63	-11,027	40	1,134	1,62	-11,029
50	1,083	1,55	-11,075	50	1,083	1,55	-11,075
60	1,029	1,47	-11,126	60	1,028	1,47	-11,127
70	0,983	1,41	-11,172	70	0,983	1,41	-11,172
80	0,938	1,34	-11,219	80	0,937	1,34	-11,220
90	0,893	1,28	-11,268	90	0,891	1,28	-11,270
100	0,855	1,22	-11,311	100	0,853	1,22	-11,314
110	0,817	1,17	-11,357	110	0,815	1,17	-11,354
120	0,780	1,12	-11,403	120	0,778	1,11	-11,406

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiClO_4 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,188	1,72	-10,973	30	1,190	1,72	-10,971
40	1,139	1,65	-11,015	40	1,141	1,65	-11,013
50	1,092	1,58	-11,057	50	1,094	1,58	-11,055
60	1,040	1,50	-11,106	60	1,042	1,51	-11,104
70	0,999	1,44	-11,146	70	1,001	1,45	-11,144
80	0,956	1,38	-11,190	80	0,958	1,38	-11,188
90	0,916	1,32	-11,233	90	0,916	1,32	-11,233
100	0,878	1,27	-11,275	100	0,879	1,27	-11,274
110	0,840	1,21	-11,319	110	0,841	1,21	-11,318
120	0,805	1,16	-11,362	120	0,806	1,16	-11,361

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en LiClO_4 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,187	1,73	-10,964	30	1,190	1,74	-10,961
40	1,146	1,67	-10,99	40	1,148	1,68	-10,997
50	1,103	1,61	-11,037	50	1,106	1,61	-11,034
60	1,057	1,54	-11,080	60	1,060	1,55	-11,077
70	1,018	1,49	-11,117	70	1,020	1,49	-11,115
80	0,978	1,43	-11,157	80	0,979	1,43	-11,156
90	0,938	1,37	-11,199	90	0,940	1,37	-11,197
100	0,902	1,32	-11,238	100	0,905	1,32	-11,235
110	0,867	1,27	-11,278	110	0,870	1,27	-11,274
120	0,832	1,21	-11,319	120	0,833	1,22	-11,318

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiClO_4 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,213	1,80	-10,927	30	1,210	1,79	-10,930
40	1,185	1,75	-10,951	40	1,182	1,75	-10,953
50	1,157	1,71	-10,974	50	1,155	1,71	-10,976
60	1,124	1,66	-11,003	60	1,121	1,66	-11,006
70	1,096	1,62	-11,029	70	1,093	1,62	-11,031
80	1,066	1,58	-11,056	80	1,064	1,57	-11,058
90	1,040	1,54	-11,081	90	1,039	1,54	-11,082
100	1,015	1,50	-11,105	100	1,014	1,50	-11,106
110	0,990	1,47	-11,130	110	0,988	1,46	-11,132
120	0,964	1,43	-11,157	120	0,963	1,43	-11,158

$$r = -0,9998$$

$$k' = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9998$$

$$k' = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en LiClO_4 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,230	1,85	-10,897	30	1,225	1,84	-10,901
40	1,212	1,82	-10,912	40	1,208	1,82	-10,915
50	1,191	1,79	-10,930	50	1,187	1,78	-10,933
60	1,170	1,76	-10,947	60	1,167	1,76	-10,950
70	1,152	1,73	-10,963	70	1,149	1,73	-10,966
80	1,131	1,70	-10,981	80	1,129	1,70	-10,983
90	1,112	1,67	-11,014	90	1,108	1,67	-11,002
100	1,095	1,65	-11,014	100	1,092	1,64	-11,016
110	1,075	1,62	-11,032	110	1,071	1,61	-11,036
120	1,058	1,59	-11,048	120	1,054	1,58	-11,052

$$r = -0,9999$$

$$k' = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9997$$

$$k' = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaClO_4 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,278	1,74	-10,960	25	1,268	1,72	-10,968
30	1,249	1,70	-10,983	30	1,241	1,69	-10,990
35	1,215	1,65	-11,010	35	1,207	1,64	-11,018
40	1,184	1,61	-11,037	40	1,176	1,60	-11,044
45	1,154	1,57	-11,063	45	1,146	1,56	-11,069
50	1,124	1,53	-11,089	50	1,116	1,52	-11,096
55	1,095	1,49	-11,115	55	1,087	1,48	-11,122
60	1,067	1,45	-11,141	60	1,056	1,44	-11,151
65	1,037	1,41	-11,169	65	1,030	1,40	-11,176
70	1,012	1,38	-11,194	70	1,006	1,37	-11,200

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9998$$

$$k' = 5,23 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaClO_4 0,50 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,269	1,74	-10,957	25	1,263	1,74	-10,961
30	1,238	1,70	-10,981	30	1,233	1,69	-10,985
35	1,207	1,66	-11,007	35	1,201	1,65	-11,012
40	1,175	1,62	-11,034	40	1,169	1,61	-11,039
45	1,146	1,58	-11,059	45	1,139	1,57	-11,065
50	1,116	1,53	-11,085	50	1,110	1,53	-11,090
55	1,086	1,49	-11,112	55	1,080	1,48	-11,118
60	1,059	1,46	-11,137	60	1,052	1,45	-11,144
65	1,030	1,42	-11,165	65	1,026	1,41	-11,169
70	1,005	1,38	-11,190	70	0,999	1,37	-11,196

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,21 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaClO_4 0,75 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,225	1,69	-10,986	30	1,239	1,71	-10,974
35	1,199	1,66	-11,007	35	1,212	1,68	-10,996
40	1,169	1,62	-11,032	40	1,182	1,63	-11,021
45	1,139	1,58	-11,058	45	1,151	1,59	-11,048
50	1,109	1,53	-11,085	50	1,121	1,55	-11,074
55	1,081	1,50	-11,111	55	1,093	1,51	-11,100
60	1,054	1,46	-11,136	60	1,066	1,47	-11,125
65	1,028	1,42	-11,161	65	1,040	1,44	-11,149
70	1,002	1,39	-11,187	70	1,014	1,40	-11,175
75	0,977	1,35	-11,212	75	0,988	1,37	-11,201

$$r = -0,9998$$

$$k' = 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 5,08 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en NaClO_4 1,00 M, a 25°C

<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,236	1,72	-10,971	30	1,249	1,74	-10,960
35	1,209	1,68	-10,993	35	1,223	1,70	-10,981
40	1,179	1,64	-11,018	40	1,192	1,66	-11,007
45	1,152	1,60	-11,041	45	1,164	1,62	-11,031
50	1,124	1,56	-11,066	50	1,136	1,58	-11,055
55	1,097	1,53	-11,090	55	1,108	1,54	-11,080
60	1,070	1,49	-11,115	60	1,082	1,51	-11,104
65	1,043	1,45	-11,140	65	1,057	1,47	-11,127
70	1,019	1,42	-11,164	70	1,032	1,44	-11,151
75	0,995	1,38	-11,187	75	1,006	1,40	-11,176

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,82 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaClO_4 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,237	1,75	-10,954	30	1,242	1,76	-10,950
40	1,193	1,69	-10,990	40	1,199	1,70	-10,985
50	1,149	1,62	-11,028	50	1,151	1,63	-11,026
60	1,102	1,56	-11,069	60	1,105	1,56	-11,066
70	1,057	1,49	-11,111	70	1,062	1,50	-11,106
80	1,015	1,43	-11,152	80	1,021	1,44	-11,146
90	0,977	1,38	-11,190	90	0,979	1,38	-11,188
100	0,938	1,33	-11,231	100	0,941	1,33	-11,227
110	0,901	1,27	-11,271	110	0,904	1,28	-11,267
120	0,866	1,22	-11,310	120	0,868	1,23	-11,308

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,99.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 4,00.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaClO_4 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
30	1,251	1,80	-10,926	30	1,253	1,80	-10,925
40	1,211	1,74	-10,959	40	1,214	1,74	-10,956
50	1,170	1,68	-10,993	50	1,172	1,68	-10,991
60	1,134	1,63	-11,025	60	1,136	1,63	-11,023
70	1,095	1,57	-11,060	70	1,098	1,58	-11,057
80	1,061	1,52	-11,091	80	1,061	1,52	-11,091
90	1,026	1,47	-11,125	90	1,026	1,47	-11,125
100	0,993	1,43	-11,157	100	0,994	1,43	-11,156
110	0,961	1,38	-11,190	110	0,961	1,38	-11,190
120	0,930	1,34	-11,223	120	0,929	1,33	-11,224

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,30.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 3,33.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaClO_4 4,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
60	1,166	1,69	-10,986	60	1,135	1,65	-11,013
75	1,123	1,63	-11,023	75	1,093	1,59	-11,050
90	1,076	1,56	-11,066	90	1,047	1,52	-11,093
105	1,033	1,50	-11,107	105	1,003	1,46	-11,136
120	0,986	1,43	-11,153	120	0,961	1,40	-11,179
135	0,944	1,37	-11,197	135	0,919	1,34	-11,224
150	0,905	1,32	-11,239	150	0,880	1,28	-11,267
165	0,867	1,26	-11,282	165	0,844	1,23	-11,309

$$r = -0,9998$$

$$k' = 2,85.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9998$$

$$k' = 2,85.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en NaClO_4 5,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
60	1,186	1,74	-10,957	60	1,162	1,71	-10,978
75	1,148	1,69	-10,990	75	1,122	1,65	-11,013
90	1,108	1,63	-11,026	90	1,082	1,59	-11,049
105	1,066	1,57	-11,064	105	1,043	1,53	-11,086
120	1,029	1,51	-11,099	120	1,004	1,48	-11,124
135	0,991	1,46	-11,137	135	0,968	1,42	-11,161
150	0,954	1,40	-11,175	150	0,933	1,37	-11,197
165	0,921	1,35	-11,210	165	0,901	1,32	-11,232

$$r = -0,9999$$

$$k' = 2,43.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 2,44.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KF 0,25 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,261	1,74	-10,960	25	1,254	1,73	-10,966
30	1,225	1,69	-10,989	30	1,220	1,68	-10,993
35	1,189	1,64	-11,019	35	1,183	1,63	-11,024
40	1,152	1,59	-11,051	40	1,147	1,58	-11,055
45	1,118	1,54	-11,081	45	1,113	1,53	-11,085
50	1,084	1,49	-11,112	50	1,078	1,48	-11,117
55	1,052	1,45	-11,142	55	1,045	1,44	-11,148
60	1,018	1,40	-11,174	60	1,015	1,40	-11,177
65	0,988	1,36	-11,204	65	0,984	1,36	-11,208
70	0,958	1,32	-11,235	70	0,953	1,31	-11,240

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 6,12 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KF 0,50 M, a 25°C

<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t (min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
25	1,230	1,72	-10,973	25	1,230	1,72	-10,973
30	1,189	1,66	-11,007	30	1,189	1,66	-11,007
35	1,147	1,60	-11,043	35	1,147	1,60	-11,043
40	1,106	1,54	-11,079	40	1,107	1,54	-11,079
45	1,068	1,49	-11,114	45	1,069	1,49	-11,113
50	1,030	1,44	-11,151	50	1,030	1,44	-11,151
55	0,995	1,39	-11,185	55	0,994	1,39	-11,186
60	0,959	1,34	-11,222	60	0,958	1,34	-11,223
65	0,925	1,29	-11,258	65	0,925	1,29	-11,258
70	0,892	1,24	-11,294	70	0,892	1,24	-11,294

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KF 0,75 M , a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,245	1,75	-10,956	20	1,249	1,75	-10,953
25	1,204	1,69	-10,990	25	1,206	1,69	-10,988
30	1,153	1,62	-11,033	30	1,160	1,63	-11,027
35	1,107	1,55	-11,074	35	1,113	1,56	-11,068
40	1,062	1,49	-11,115	40	1,069	1,50	-11,108
45	1,021	1,43	-11,154	45	1,027	1,44	-11,149
50	0,980	1,37	-11,195	50	0,986	1,38	-11,189
55	0,943	1,32	-11,234	55	0,948	1,33	-11,229
60	0,905	1,27	-11,275	60	0,910	1,28	-11,270
65	0,869	1,22	-11,316	65	0,875	1,23	-11,309

$$r = -0,9999$$

$$k' = 8,05.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 7,99.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KF 1,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,226	1,73	-10,966	20	1,227	1,73	-10,966
25	1,176	1,66	-11,008	25	1,176	1,66	-11,008
30	1,123	1,58	-11,054	30	1,127	1,59	-11,051
35	1,075	1,51	-11,098	35	1,080	1,52	-11,093
40	1,029	1,45	-11,142	40	1,033	1,46	-11,138
45	0,986	1,39	-11,184	45	0,990	1,39	-11,180
50	0,944	1,33	-11,228	50	0,945	1,33	-11,227
55	0,902	1,27	-11,273	55	0,906	1,28	-11,269
60	0,864	1,22	-11,316	60	0,867	1,22	-11,313
65	0,827	1,17	-11,360	65	0,830	1,17	-11,357

$$r = -0,9999$$

$$k' = 8,76.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 8,71.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
en KF 2,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,136	1,62	-11,028	20	1,136	1,62	-11,028
24	1,089	1,56	-11,070	24	1,091	1,56	-11,068
28	1,037	1,48	-11,119	28	1,039	1,49	-11,117
32	0,991	1,42	-11,164	32	0,994	1,42	-11,161
36	0,950	1,36	-11,207	36	0,949	1,36	-11,208
40	0,901	1,29	-11,259	40	0,907	1,30	-11,253
44	0,861	1,23	-11,305	44	0,865	1,24	-11,300
48	0,820	1,17	-11,354	48	0,827	1,18	-11,345
52	0,785	1,12	-11,397	52	0,789	1,13	-11,392
56	0,751	1,07	-11,442	56	0,755	1,08	-11,436

$$r = -0,9999$$

$$k' = 11,6.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9999$$

$$k' = 11,4.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol 2.10^{-5} M e Hidróxido sódico 0,1 M
 en KF 3,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x).10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
20	1,041	1,51	-11,100	20	1,031	1,50	-11,110
24	0,983	1,43	-11,157	24	0,978	1,42	-11,162
28	0,924	1,34	-11,219	28	0,921	1,34	-11,222
32	0,869	1,26	-11,280	32	0,876	1,27	-11,272
36	0,821	1,19	-11,337	36	0,819	1,19	-11,340
40	0,775	1,12	-11,395	40	0,769	1,12	-11,403
44	0,731	1,06	-11,453	44	0,729	1,06	-11,456
48	0,684	0,99	-11,520	48	0,688	1,00	-11,514
52	0,649	0,94	-11,572	52	0,648	0,94	-11,574
56	0,615	0,89	-11,626	56	0,609	0,88	-11,636

$$r = -0,9998$$

$$k' = 14,7.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9997$$

$$k' = 14,7.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLAS - 0

Reacción entre: Azul de bromofenol $2 \cdot 10^{-5}$ M e Hidróxido sódico 0,1 M

en KF 4,00 M, a 25°C

<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>	<u>t(min)</u>	<u>D.O.</u>	<u>(a-x) · 10⁵</u>	<u>ln(a-x)</u>
15	1,078	1,58	-11,055	15	1,078	1,58	-11,055
18	1,021	1,50	-11,109	18	1,027	1,51	-11,103
21	0,974	1,43	-11,156	21	0,980	1,44	-11,150
24	0,916	1,34	-11,218	24	0,919	1,35	-11,214
27	0,880	1,29	-11,258	27	0,881	1,29	-11,257
30	0,833	1,22	-11,313	30	0,832	1,22	-11,314
33	0,790	1,16	-11,366	33	0,789	1,16	-11,367
36	0,749	1,10	-11,419	36	0,752	1,10	-11,415
39	0,712	1,04	-11,470	39	0,710	1,04	-11,472
42	0,676	0,99	-11,512	42	0,677	0,99	-11,520

$$r = -0,9998$$

$$k' = 17,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r = -0,9997$$

$$k' = 17,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

TABLA - II

Constantes de velocidad. 10^2 ($l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

<u>C(M)</u>	<u>LiNO₃</u>	<u>NaNO₃</u>	<u>KNO₃</u>	<u>LiCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>KCl</u>
0,25	5,06	5,31	5,58	5,29	5,43	5,81
0,50	5,11	5,54	5,87	5,62	5,91	6,45
0,75	4,96	5,55	6,03	5,78	6,26	6,95
1,00	4,70	5,54	6,09	5,77	6,46	7,24
1,50	----	----	6,18	----	----	----
2,00	3,69	5,30	6,22	5,43	6,94	8,19
2,50	----	----	6,27	----	----	----
2,70	----	----	6,34	----	----	----
3,00	2,98	5,16	----	4,81	7,14	9,09
4,00	2,28	5,07	----	3,93	7,08	9,69
5,00	1,83	5,06	----	3,12	6,72	----

TABLAS - II (Continuación)

Constantes de velocidad. 10^2 ($l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

<u>C(M)</u>	<u>NaAc</u>	<u>KAc</u>	<u>LiClO₄</u>	<u>NaClO₄</u>	<u>KF</u>
0,25	5,66	6,15	4,95	5,24	6,12
0,50	6,26	6,89	4,70	5,22	7,15
0,75	6,75	7,49	4,34	5,08	8,02
1,00	6,96	7,92	3,97	4,83	8,74
2,00	6,95	8,58	2,56	4,00	11,5
3,00	6,33	8,55	1,69	3,31	14,7
4,00	5,32	7,49	-----	2,85	17,3
5,00	-----	-----	-----	2,44	-----

3.3.- MEDIDAS DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD

3.3.1.- Técnicas

3.3.2.- Determinación del coeficiente "B" de Jones-Dole.

3.3.3.- Determinación del radio hidrodinámico.

3.3.1.- Técnicas

El procedimiento mas usual para determinar viscosidades consiste en determinar la viscosidad relativa a la de una sustancia de referencia, a temperatura fija, utilizando la expresion:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \frac{\rho}{\rho_0} \quad (1)$$

Siendo: (η, ρ, t) , la viscosidad, la densidad y el tiempo de flujo respectivamente del líquido problema y (η_0, ρ_0, 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 realizaron en un viscosímetro de Ostwald para líquidos transparentes "Serie 50" de la marca Afora. Cada experiencia se realizó tres veces, y en dos viscosímetros distintos.

Las densidades se determinaron picnométricamente. Cada medida se realizó dos veces, en picnómetros diferentes de la marca Anorsa, siendo el error máximo de -- $\pm 0,03\%$, la experiencia se realizaron a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

La densidad del agua a 25°C , la hemos tomado igual $\rho_0 = 0,9971 \text{ gr/cm}^3$ y la viscosidad $\eta_0 = 0,8937$ centipoise (32).

Las medidas de viscosidad y densidad, -- las hemos realizado para distintas concentraciones de la sal monosódica del azul de bromofenol a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla (III).

3.3.2.- Determinación del coeficiente "B" de Jones-Dole.

El coeficiente "B" de viscosidad se determinó, a partir de la ecuación Jones-Dole, (33), que relaciona la viscosidad relativa con la concentración de un electrolito de la forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{C} + BC \quad (2)$$

siendo: η/η_0 = viscosidad relativa.

C = concentración de la sal

A = constante que representa la contribución de las fuerzas electrostáticas.

B = coeficiente que representa la interacción ión-disolvente.

Esta ecuación 2 se puede reorganizar de la forma:

$$(\eta/\eta_0 - 1)/\sqrt{C} = A + B\sqrt{C} \quad (3)$$

de modo que representando: $(\eta/\eta_0 - 1)/\sqrt{C}$ frente a \sqrt{C} , obtendremos una recta, cuya pendiente será "B", y la intersección con la ordenada nos dará el valor teórico de la constante "A". Esta ecuación se cumple bien para la sal estudiada, dentro del margen de concentraciones empleadas en las medidas de viscosidad, como lo demuestra la figura-5.

El valor del coeficiente "B" obtenido de esta manera para la sal monosódica del azul de bromofenol fue el siguiente $2,43 \pm 0,07 \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ a 25°C . Teniendo en cuenta que los coeficientes de Jones-Dole iónicos son aditivos, y que el valor de dicho coeficiente para el Na^+ es $0,0863 \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ (34), resulta para el anión un valor de "B" de $2,34 \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

3.3.3.- Determinación del radio hidrodinámico.

Las medidas de viscosidad, permiten obtener aproximadamente, el radio hidrodinámico del ión en disolución, a partir del tratamiento realizado por Einstein (35), el cual se basa en suponer que las partículas son esferas rígidas suspendidas en un continuo, según esto:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5 \phi \quad (4)$$

donde η es la viscosidad de la suspensión, η_0 la del medio, y ϕ la fracción de volumen ocupado por las partículas.

Sustituyendo en la ecuación anterior --- $\phi = C\bar{V}_i$ donde C es la concentración y \bar{V}_i es el volumen molar de soluto incluyendo el disolvente unido a él, se obtiene la siguiente expresión:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 6,3 \cdot 10^{21} r^3 C \quad (5)$$

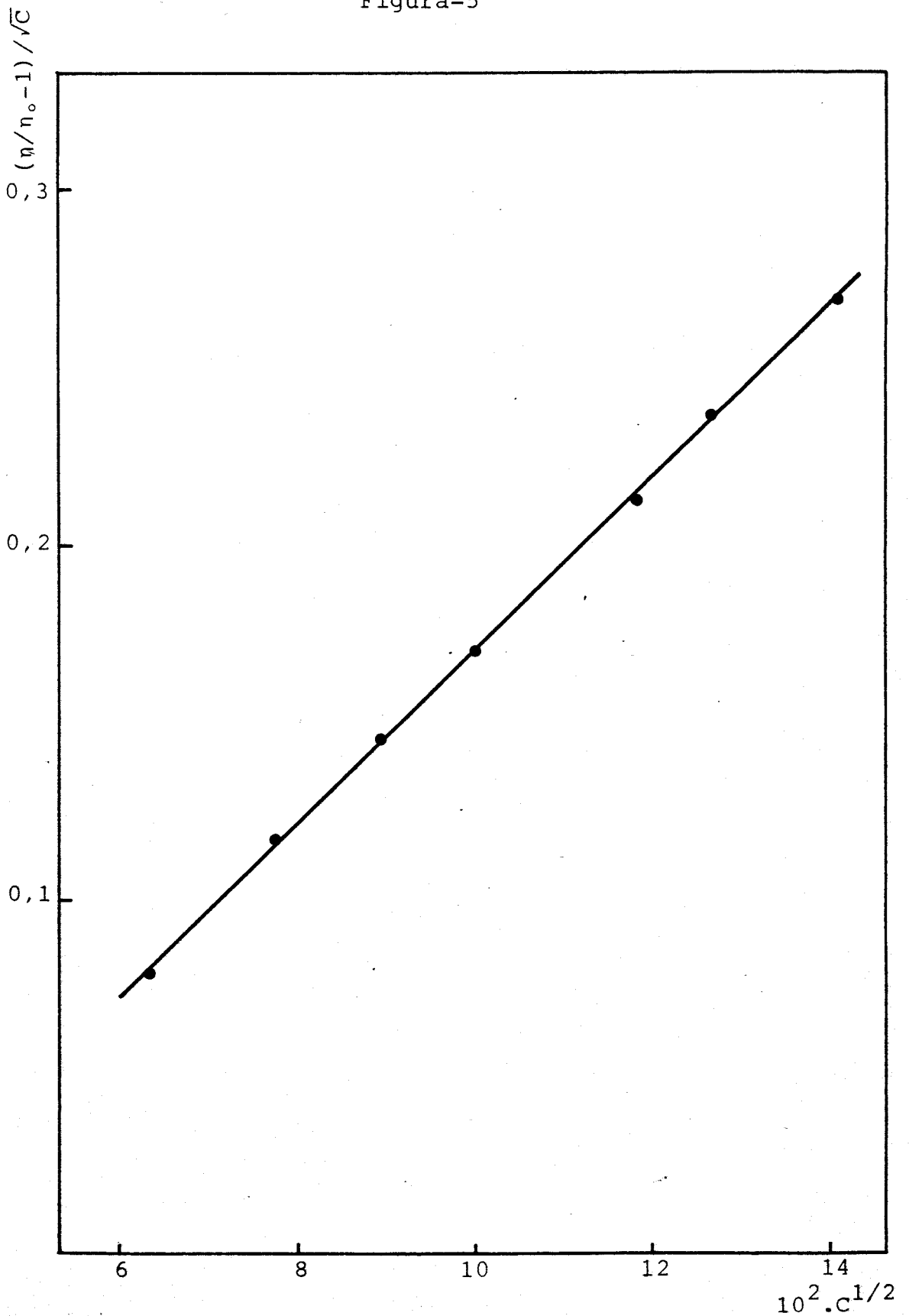
por tanto representando, η/η_0 frente a C , obtendremos una línea recta, de cuya pendiente se puede calcular el radio. Por este procedimiento se ha determinado el radio hidrodinámico del azul de bromofenol, figura-6, obteniéndose un valor de $6,9 \text{ \AA}$.

TABLA - III

Valores de densidades y viscosidades relativas para el
Azul de bromofenol a 25°C

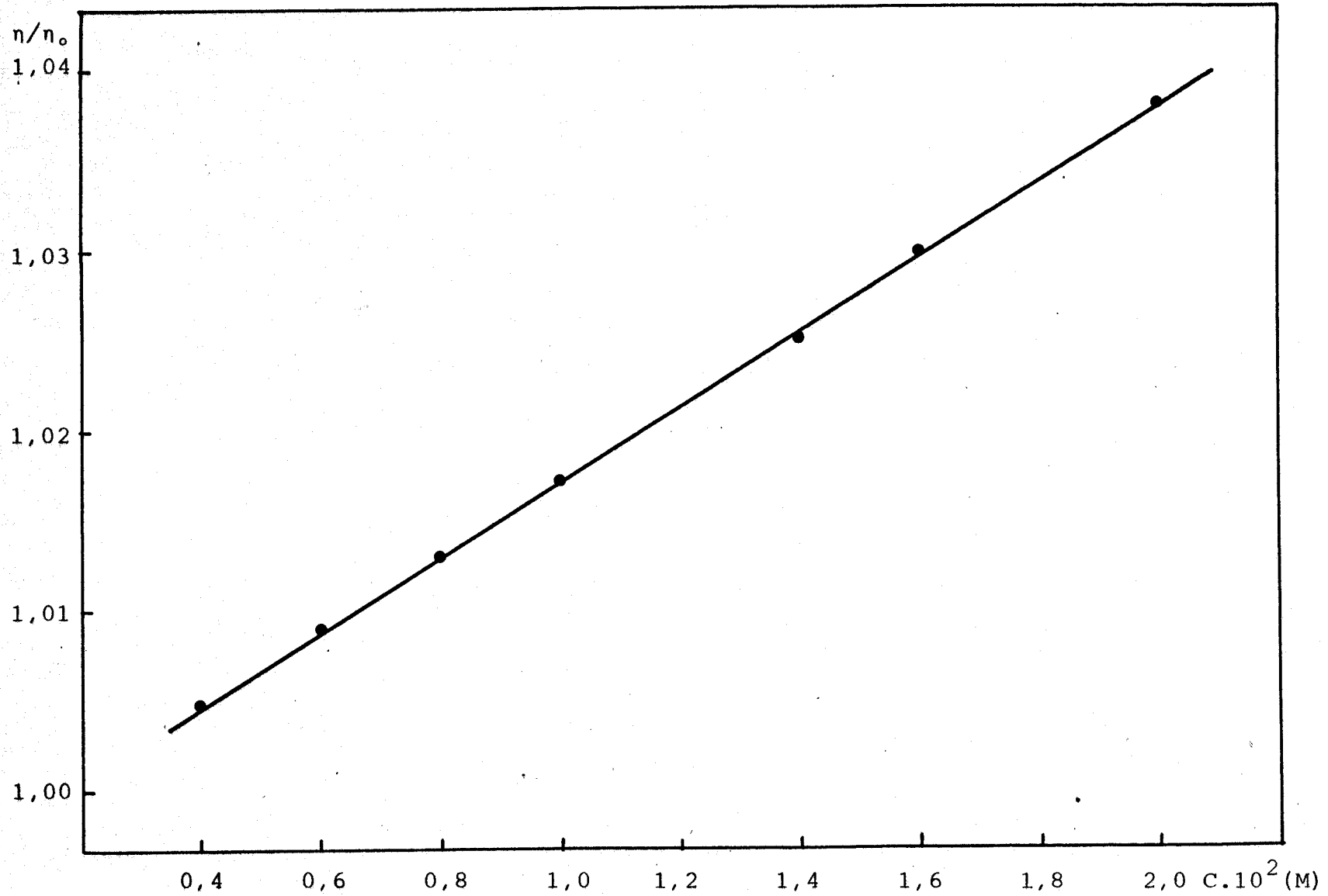
<u>$C \cdot 10^2 (M)$</u>	<u>$\sqrt{C} (M)$</u>	<u>$\rho (gr/cm^3)$</u>	<u>η/η_0</u>	<u>$\{(\eta/\eta_0) - 1\}/\sqrt{C}$</u>
0,4	0,063	0,9981	1,005	0,079
0,6	0,078	0,9988	1,009	0,116
0,8	0,089	0,9998	1,013	0,145
1,0	0,100	1,0006	1,017	0,170
1,4	0,118	1,0022	1,025	0,212
1,6	0,126	1,0029	1,030	0,237
2,0	0,141	1,0042	1,038	0,269

Figura-5



Representación de la ecuación de Jones-Dole para el $ABr\phi$

Figura-6



Representación de la viscosidad relativa frente a la concentración para el ABr ϕ

3.4.- CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE
ACTIVIDAD DE TRANSFERENCIA DEL
ION HIDROXIDO.

3.4.1.- Tratamiento teórico

3.4.2.- Programa de cálculo

3.4.3.- Electrodo de vidrio

3.4.4.- Cálculos y resultados

3.4.1.- Tratamiento teórico.

La relación entre las concentraciones de iones hidrógenos e hidróxidos en un medio acuoso viene dada por el equilibrio entre estos iones y las moléculas de agua:



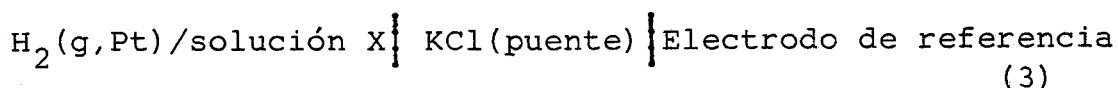
Si los solutos están presentes en concentraciones pequeñas tales que la actividad del agua es prácticamente la unidad,

la constante de equilibrio puede ser formulada como sigue

$$K_w = m_{H^+} m_{OH^-} \gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} \quad (2)$$

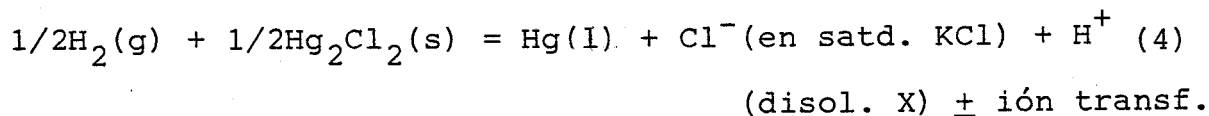
donde m es la molalidad, γ coeficiente de actividad y K_w es la constante de disociación o producto iónico del agua. El valor de K_w a la temperatura de 25°C es de $1,008 \cdot 10^{-14}$.

El primero en proponer la unidad de pH fue Sørensen (36), el número de pH para una solución (X) incógnita lo obtuvo Sørensen de la f.e.m. de una célula del tipo



donde las líneas verticales indican donde están situadas las uniones líquidas. La solución puente, es usualmente una solución saturada de KCl (4,16M), para que de este modo el potencial de unión líquida sea lo más pequeño posible. El electrodo de referencia es usualmente un electrodo de calomelanos. El electrodo de hidrógeno puede ser reemplazado por un electrodo de vidrio, antimonio o quinhidrona.

La reacción que tendría lugar en una pila de este tipo sería:



la actividad del ión hidrógeno en la solución X vendrá dada por la f.e.m. de la célula E, E° es el potencial standard y E_j el potencial debido a la unión líquida, aplicando la ecua

ción de Nernst:

$$- \text{Ln } a_{\text{H}^+} = \frac{(E - E^\circ - E_j) F}{RT} \quad (5)$$

El potencial standard no está referido al estado en el cual $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1$, como es costumbre, sino al potencial de la célula de actividad de hidrógeno unidad y actividad de ión cloruro la que existe en la solución saturada de cloruro potásico.

Es evidente que $-\text{Ln } a_{\text{H}^+}$ carece de justa definición física ya que $E^\circ + E_j$ no son obtenibles experimentalmente. El potencial de unión-líquida E_j es una función -- complicada de la actividad $m_i \gamma_i$ y de los números de transporte t_i de varias especies iónicas i de las capas de transición

$$E_j = - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum \frac{t_i}{z_i} d \text{Ln } m_i \gamma_i \quad (6)$$

donde z_i es la carga iónica y 1 y 2 representan las dos soluciones límites entre las cuales está integrada esta fórmula. Está claro que una exacta evaluación de E_j no es posible sin un conocimiento de a_{H^+} , que a su vez es el objeto del cálculo. Muchos han subrayado, que ésto es un dilema para el cual aparentemente no hay solución.

Los valores de E_j pueden ser obtenidos -- por integración de la ecuación 6, suponiendo que 1) la distribución de las concentraciones iónicas en las capas de transición entre 1 y 2 son conocidas y 2) los valores de γ_i se han

calculado con la ayuda de una suposición no-termodinámica o, alternativamente, las soluciones se han supuesto ideales ($\gamma_i = 1$). Es conveniente separar en la ecuación 6 la parte ideal y la no ideal, como sigue:

$$E_j = - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum \frac{t_i}{z_i} d\text{Ln } m_i - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum \frac{t_i}{z_i} d\text{Ln } \gamma_i \quad (6-a)$$

$$o \quad E_j = E_{jm} + E_{jf} \quad (6-b)$$

Para ciertas uniones líquidas de estructura relativamente -- sencilla, en condiciones de difusión estacionaria, caracterizado por una distribución bien definida de iones es posible evaluar, E_{jm} . Si la unión es del tipo de "mezcla-contínua", por ejemplo, la ecuación de Henderson (37) proporciona el término ideal, E_{jm} . Similarmente, la ecuación de Planck (38), calcula E_{jm} para uniones del tipo "difusión-restringida". Ninguna ecuación da el potencial completo de unión-líquida como se define en la ecuación 6-b, porque E_{jf} no está específicamente reconocido. Un tercer tipo, la unión de "difusión-libre" no es adaptable a un tratamiento matemático simple, aunque este tipo de unión se encuentra muy frecuentemente en la -- práctica. La integración de la ecuación 6 por el método de Henderson (37), está basada en la suposición simple de que la unión-líquida consiste en una serie contínua de mezclas de las disoluciones límites 1 y 2. En cualquier punto dado en el límite, no obstante, la composición está dada por --- $\alpha(\text{disol-2}) + (1-\alpha)(\text{disol-1})$, donde α es la fracción de mezcla, que varía linealmente con la distancia a través de la

unión límite. La concentración c_i de cada ión puede entonces ser expresada en términos de α y las concentraciones iónicas en las soluciones límites. Se supone también que la actividad de cada especie iónica es igual a la concentración de aquellas especies y que la movilidad de cada ión es constante en el rango c_i^I (disol-1) a c_i^{II} (disol-2). El número de transporte t_i se expresa en función de concentraciones y movilidades u_i en la forma siguiente

$$t_i = \frac{c_i u_i}{\alpha \sum c_i^{II} u_i + (1-\alpha) \sum c_i^I u_i} \quad (7)$$

donde el sumatorio abarca todos los iones que componen una capa límite. Sustituyendo en la ecuación 6 e integrando da la ecuación completa de Henderson

$$E_{jm} = \frac{RT}{F} \frac{\sum (u_i/z_i) (c_i^{II} - c_i^I)}{\sum u_i (c_i^{II} - c_i^I)} \text{Ln} \frac{\sum c_i^I u_i}{\sum c_i^{II} u_i} \quad (8)$$

en donde z_i es la carga de la especie iónica i . Si las movilidades iónicas de las dos soluciones finales son tomadas igual a las movilidades a dilución infinita (ó λ°/F , donde λ° es la conductividad iónica límite), se puede escribir:

$$E_{jm} = \frac{RT}{F} \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1' + V_1') - (U_2' + V_2')} \text{Ln} \frac{U_1' + V_1'}{U_2' + V_2'} \quad (9)$$

En esta ecuación U es $\sum c_+ \lambda_+^\circ$ y V es $\sum c_- \lambda_-^\circ$ para los cationes y aniones; U' es $\sum c_+ \lambda_+^\circ |z_+|$ y V' es $\sum c_- \lambda_-^\circ |z_-|$, donde $|z|$ es la valencia del ión, en valor absoluto y c_+ y c_- están dadas en mol dm^{-3} . Cuando la disolución-2 es una disolución saturada de cloruro potásico (4,16M) y la temperatura 25°C, la -

ecuación 9 queda como

$$E_{jm} = 0,059157 \frac{U_1 - V_1 + 11,6}{U_1 + V_1 - 623} \text{Ln} \frac{U_1' + V_1'}{623} \quad (10)$$

Las ecuaciones de Henderson y Planck dan frecuentemente estimaciones semicuantitativas de los potenciales de unión-líquida. La ecuación de Henderson tiene un interés especial por dos razones. Primera, es posible que muchas uniones mecánicamente sean parecidas a la unión del tipo de "mezcla-contínua". Segundo, hay razones para suponer que el potencial de unión calculado por la ecuación completa de Henderson no refleja simplemente la magnitud del término ideal E_{jm} , ya que la interacción de las movilidades de los iones en las dos disoluciones límites puede suministrar al menos una compensación parcial para los cambios de los coeficientes de actividad los cuales dan cuenta del término E_{jf} .

Se calcularon las uniones líquidas existentes entre el electrodo de referencia y cada una de las disoluciones, aplicando la ecuación 10, mediante el programa de cálculo que a continuación se desarrolla.

3.4.2.- Programa de cálculo de potenciales de unión-líquida
según la ecuación de Henderson.

```

DIMENSION UMOVIL(6),CARGA(6),VISCOS(6),OMEGA(6),UONC(6),ONC(6)
DIMENSION ALFA(15)
READ(5,50) N
READ(5,100) (UMOVIL(I),CARGA(I),VISCOS(I),OMEGA(I),ONC(I)
*I=1,N)
READ(5,60) (ALFA(I),I=1,10)
WRITE(6,70) ALFA
FIONI1=4.2
FIONI2=0.
DO 1 I=3,6
1 FIONI2=FIONI2+ONC(I)*CARGA(I)**2/2
DO 2 I=1,6
TEMP1=2.5E-11*CARGA(I)/VISCOS(I)+3.5037E-06*OMEGA(I)*U
*MOVIL(I)
IF(I.GT.2) GO TO 3
FIONIC=FIONI1
GO TO 4
3 FIONIC=FIONI2
4 TEMP2=1.08564E+05*SQRT(FIONIC)*TEMP1
2 UONC(I)=(UMOVIL(I)-TEMP2)/96487
K=2
10 TER1=0.
TER2=0.
TER4=0.
B=-1.
DO 5 I=1,6

```

```
IF(I.GT.2) B=1.
TER1=B*UONC(I)*CONC(I)/CARGA(I)+TER1
5 TER2=B*UONC(I)*CONC(I)+TER2
TER3=CONC(1)*UONC(1)+CONC(2)*UONC(2)
DO 6 I=3,6
6 TER4=TER4+CONC(I)*UONC(I)
IF(TER3/TER4.LE.0.) GO TO 30
FEMUL=59.1*TER1/TER2*ALOG10(TER3/TER4)
K=K-1
IF(K.EQ.0) GO TO 15
WRITE(6,110) FEMUL,UONC
8 DO 7 I=1,6
7 UONC(I)=UMOVIL(I)/96487
GO TO 10
15 WRITE(6,120) FEMUL,UONC
GO TO 25
30 K=K-1
WRITE(6,90)
GO TO 8
50 FORMAT(2E)
60 FORMAT( )
70 FORMAT( )
90 FORMAT( )
100 FORMAT( )
110 FORMAT( )
120 FORMAT( )
25 STOP
END
```

3.4.3.- Electrodo de vidrio.

En nuestras experiencias, como es -- práctica habitual, el electrodo de hidrógeno ha sido reemplazado por un electrodo de vidrio, ya que responde cuantitativamente a iones hidrógeno sobre un amplio rango de concentraciones, no es influenciado por agentes oxidantes y reductores, no es envenenado por metales pesados, y no está limitada su aplicación en soluciones acuosas.

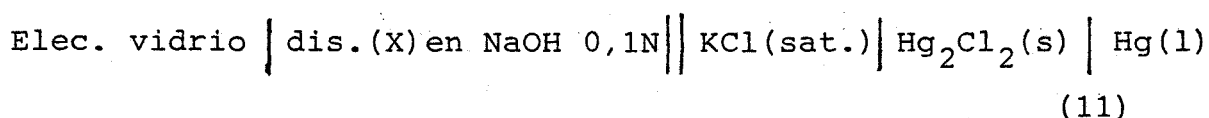
Sin embargo, presenta una serie de limitaciones o errores; uno de ellos son los errores alcalinos. En general, los errores alcalinos causados por cationes no presentes en el vidrio disminuyen al aumentar el radio iónico, presumiblemente porque los iones grandes experimentan dificultades en la penetración en la red de silicio-oxígeno. Así, por ejemplo para electrodos cuyo constituyente catiónico principal es el sodio, se ha comprobado que el error debido al ión litio es la mitad de grande que el error debido al ión sodio, y el error causado por el ión potasio es $1/5$ más grande que el error del ión sodio.

Sokolof y Passyusky (40), encontraron que el error alcalino del electrodo de vidrio puede ser sustancialmente eliminado hasta cerca de pH 13 por sustitución del constituyente sódico del vidrio por litio. Los estudios de estos autores dieron lugar al desarrollo del electrodo de vidrio de litio, adecuado para la fabricación de electrodos de bajo error alcalino. De hecho, en nuestras me-

didadas se usó un electrodo de vidrio del tipo G-202-B Radiometer, el cual adjunta una tabla para corregir los errores - debido al sodio.

3.4.4.- Cálculos y resultados.

En nuestro trabajo, el número de pH para una disolución (X) ha sido obtenido de una célula del tipo



donde X son los electrolitos inertes estudiados a diferentes concentraciones. Cuando el electrolito inerte contenía iones perclorato, se usó una camisa con disolución saturada de -- NaCl.

El pH de las disoluciones, se ha determinado con pHmetro Radiometer pHM-51, que se calibraba previamente con una disolución tampón standard de pH próximo al de la medida. El conjunto electródico consistía en un electrodo de vidrio G-202-B y uno de calomelanos saturado K-401, - ambos Radiometer.

Se calcularon las uniones líquidas existentes entre el electrodo de referencia y cada una de las disoluciones, aplicando el programa para el cálculo de los potenciales de unión-líquida según la ecuación de Henderson 10. Los datos de conductividades iónicas límites λ^0 de los iones que intervienen en las diferentes disoluciones, aparecen en la tabla (IV) (39). Los resultados de los cálculos potenciales de unión-líquida expresados en mV se muestran en

la tabla (V), e indican que la imprecisión en la medida de pH por esta causa no excede en ningún caso de $\pm 0,1$ unidad de pH. En este punto hay que hacer observar que la precisión obtenida con el pHmetro Radiometer pHM-51 es de $\pm 0,1$ unidad de pH, por lo que el error debido a las uniones líquidas se puede incluir dentro de éste. En la tabla (VI), se puede observar los valores de pH de las diferentes disoluciones.

TABLA - IV

$\lambda_+^0 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1})$	Li^+	Na^+	K^+
	38,66	50,11	73,52
$\lambda_-^0 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1})$	OH^-	NO_3^-	Cl^-
	198,30	71,44	76,35
	AcO^-	ClO_4^-	F^-
	40,88	67,32	55,40

Partiendo de la expresión general del producto iónico del agua y tomando logaritmos que:

$$\log K_w = \log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{OH}^-} - \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

Como la constante de disociación o producto iónico del agua, por ser una constante termodinámica permanece invariable, se puede escribir la siguiente relación:

$$\begin{aligned} & \log |a_{\text{H}^+}|_x + \log |a_{\text{OH}^-}|_x - \log |a_{\text{H}_2\text{O}}|_x = \\ & = \log |a_{\text{H}^+}|_{0,25} + \log |a_{\text{OH}^-}|_{0,25} - \log |a_{\text{H}_2\text{O}}|_{0,25} \end{aligned} \quad (13)$$

donde x son las concentraciones de los electrolitos inertes estudiados y 0,25 la concentración de electrolito inerte que se tomó como referencia.

Sustituyendo $a_{\text{OH}^-} = c_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-}$ y despejando los coeficientes de actividad del ión hidróxido nos quedará la siguiente expresión:

$$\log \frac{|\gamma_{\text{OH}^-}|_x}{|\gamma_{\text{OH}^-}|_{0,25}} = \log \frac{|a_{\text{H}_2\text{O}}|_x}{|a_{\text{H}_2\text{O}}|_{0,25}} + \log |a_{\text{H}^+}|_{0,25} - \log |a_{\text{H}^+}|_x \quad (14)$$

sabiendo que $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ nos quedará:

$$\log \frac{|\gamma_{\text{OH}^-}|_x}{|\gamma_{\text{OH}^-}|_{0,25}} = \log \frac{|a_{\text{H}_2\text{O}}|_x}{|a_{\text{H}_2\text{O}}|_{0,25}} + \text{pH}_x - \text{pH}_{0,25} \quad (15)$$

En la tabla (VII), se dan los valores de los logaritmos de los coeficientes de actividad de transferencia, que serán -- empleados posteriormente.

TABLA - V

Estimación de los potenciales de unión-líquida según la ecuación de Henderson en mV

<u>X(M)</u>	<u>LiNO₃</u>	<u>NaNO₃</u>	<u>KNO₃</u>	<u>LiCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>KCl</u>
0,25	-1,3	-0,9	-0,3	-1,4	-1,1	-0,4
0,50	-1,9	-1,3	-0,2	-2,1	-1,5	-0,4
0,75	-2,4	-1,6	-0,1	-2,7	-1,9	-0,4
1,00	-2,9	-1,9	-0,1	-3,2	-2,3	-0,4
1,50	----	----	0,0	----	----	----
2,00	-4,4	-2,8	0,1	-4,9	-3,3	-0,5
2,50	----	----	0,1	----	----	----
2,70	----	----	0,1	----	----	----
3,00	-5,5	-3,5	----	-6,1	-4,2	-0,5
4,00	-6,4	-4,0	----	-7,8	-4,8	-0,6
5,00	-7,2	-4,5	----	-8,0	-5,4	----

TABLA - V (Continuación)

Estimación de los potenciales de unión-líquida según la ecuación de Henderson en mV

<u>X(M)</u>	<u>NaAc</u>	<u>KAc</u>	<u>LiClO₄</u>	<u>NaClO₄</u>	<u>KF</u>
0,25	-0,1	0,6	7,9	8,0	0,2
0,50	0,2	1,3	5,7	5,9	0,6
0,75	0,4	1,9	4,1	4,5	0,9
1,00	0,5	2,4	2,9	3,4	1,2
2,00	1,1	3,9	-0,4	0,6	2,0
3,00	1,4	5,0	-2,6	-1,1	2,6
4,00	1,8	6,0	----	-2,3	3,1
5,00	----	---	----	-3,3	---

TABLA - VI

Valores medidos de pH para las diferentes disoluciones en NaOH 0,1N.

<u>X(M)</u>	<u>LiNO₃</u>	<u>NaNO₃</u>	<u>KNO₃</u>	<u>LiCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>KCl</u>
0,25	12,8	12,9	12,9	12,8	12,9	12,9
0,50	12,7	12,9	12,9	12,7	12,9	12,9
0,75	12,5	12,8	13,0	12,6	12,8	13,0
1,00	12,4	12,8	13,0	12,5	12,8	13,0
1,50	----	----	13,0	----	----	----
2,00	12,0	12,7	13,1	12,1	12,7	13,0
2,50	----	----	13,1	----	----	----
2,70	----	----	13,1	----	----	----
3,00	11,7	12,7	----	11,8	12,7	13,1
4,00	11,4	12,6	----	11,5	12,6	13,1
5,00	11,2	12,6	----	11,2	12,6	----

TABLA - VI (Continuación)

Valores medidos de pH para las diferentes disoluciones en NaOH 0,1N

<u>X(M)</u>	<u>NaAc</u>	<u>KAc</u>	<u>LiClO₄</u>	<u>NaClO₄</u>	<u>KF</u>
0,25	13,0	13,1	12,2	12,5	13,1
0,50	13,0	13,1	12,0	12,4	13,1
0,75	13,0	13,2	11,8	12,3	13,1
1,00	13,0	13,3	11,7	12,2	13,2
2,00	13,0	13,5	11,2	12,1	13,3
3,00	13,1	13,7	10,7	12,0	13,4
4,00	13,2	13,8	----	11,9	13,5
5,00	----	----	----	11,8	----

TABLA - VII

Valores de los logaritmos de los coeficientes de actividad de transferencia del ión hidróxido: $\log|\gamma_{\text{OH}^-}|_x/|\gamma_{\text{OH}^-}|_{0,25}$

<u>x(M)</u>	<u>LiNO₃</u>	<u>NaNO₃</u>	<u>KNO₃</u>	<u>LiCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>KCl</u>
0,50	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0
0,75	-0,3	-0,1	0,1	-0,2	-0,1	0,1
1,00	-0,4	-0,1	0,1	-0,3	-0,1	0,1
1,50	----	----	0,1	----	----	---
2,00	-0,8	-0,2	0,2	-0,7	-0,2	0,1
2,50	----	----	0,2	----	----	---
2,70	----	----	0,2	----	----	---
3,00	-1,1	-0,2	---	-1,1	-0,2	0,2
4,00	-1,5	-0,3	---	-1,4	-0,4	0,1
5,00	-1,7	-0,3	---	-1,7	-0,4	---

TABLA - VII (Continuación)

Valores de los logaritmos de los coeficientes de actividad de transferencia del ión hidróxido: $\log \frac{|\gamma_{\text{OH}^-}|_x}{|\gamma_{\text{OH}^-}|_{0,25}}$

<u>x (M)</u>	<u>NaAc</u>	<u>KAc</u>	<u>LiClO₄</u>	<u>NaClO₄</u>	<u>KF</u>
0,50	0,0	0,0	-0,2	-0,1	0,0
0,75	0,0	0,1	-0,4	-0,2	0,0
1,00	0,0	0,2	-0,5	-0,3	0,1
2,00	0,0	0,4	-1,0	-0,4	0,2
3,00	0,1	0,6	-1,6	-0,5	0,3
4,00	0,1	0,6	----	-0,7	0,4
5,00	---	---	----	-0,8	----

3.5.- CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE
ACTIVIDAD DE TRANSFERENCIA DEL
ANION DIVALENTE DEL ABr ϕ

Dado el equilibrio:



Su constante correspondiente vendrá dada por la siguiente expresión

$$K = \frac{a_{\text{In}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HIn}^-}} \quad (2)$$

si partimos de la base de que K es una constante termodinámi-

ca y que x va a representar la concentración de electrolito inerte y 0,25 la concentración de electrolito inerte que se toma como referencia, se puede escribir

$$\left(\frac{a_{\text{In}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HIn}^-}} \right)_x = \left(\frac{a_{\text{In}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HIn}^-}} \right)_{0,25} \quad (3)$$

si $a_{\text{In}^-} = c_{\text{In}^-} \cdot \gamma_{\text{In}^-}$ y $a_{\text{HIn}^-} = c_{\text{HIn}^-} \cdot \gamma_{\text{HIn}^-}$ nos quedará

$$\left(\frac{c_{\text{In}^-} \cdot \gamma_{\text{In}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{c_{\text{HIn}^-} \cdot \gamma_{\text{HIn}^-}} \right)_x = \left(\frac{c_{\text{In}^-} \cdot \gamma_{\text{In}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{c_{\text{HIn}^-} \cdot \gamma_{\text{HIn}^-}} \right)_{0,25} \quad (4)$$

de donde

$$\frac{|\gamma_{\text{In}^-}|_x}{|\gamma_{\text{In}^-}|_{0,25}} = \left(\frac{c_{\text{In}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{c_{\text{HIn}^-}} \right)_{0,25} \left(\frac{c_{\text{HIn}^-}}{c_{\text{In}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} \right)_x \frac{|\gamma_{\text{HIn}^-}|_x}{|\gamma_{\text{HIn}^-}|_{0,25}} \quad (5)$$

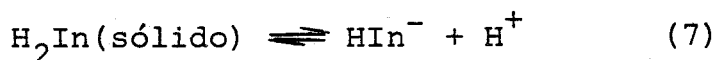
Ahora bien, $c_{\text{In}^-} / c_{\text{HIn}^-}$ se puede determinar espectrofotométricamente. El azul de bromofenol como se puede ver en la figura-7, presenta dos máximos de absorbancia a 440nm y 590nm. Si variamos el pH a fuerza iónica constante, se observa que a pH ácido sólo existe un máximo a 440nm que correspondería a la forma HIn^- , mientras que a pH básico el máximo se encuentra a 590nm que corresponde a la forma In^- .

Para un pH alrededor de tres se encuentran presentes en la disolución las dos formas. Según esto,

$$c_t = c_{\text{HIn}^-} + c_{\text{In}^-} \quad (6)$$

La dependencia de la densidad óptica con la concentración de HIn^- a $\text{pH} = 1$, y a 440 nm de longitud de onda se puede observar en la figura-8. El coeficiente de extinción molar dió un valor de $2,36 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, se comprobó que tanto la presencia en el medio de electrolito inerte, como su concentración no modificaban a éste. Una vez calculada la concentración de la forma HIn^- , por diferencia se puede calcular la concentración de la forma In^{2-} . En la tabla (VIII), se dan los valores de la c_{HIn^-} , $c_{\text{In}^{2-}}$ y a_{H^+} , datos que serán empleados posteriormente.

Para el cálculo de $|\gamma_{\text{HIn}^-}|_x / |\gamma_{\text{HIn}^-}|_{0,25}$ se empleó un tratamiento extratermodinámico, basado en medidas de solubilidad. Si trabajamos a $\text{pH}=1$, se puede escribir:



fijar $\text{pH}=1$, es para estar seguro que el equilibrio está desplazado completamente hacia la derecha ($\text{pK}_1 = -3 \pm 0,2$) (47), y además, a pH superior se daría también el equilibrio de la ecuación 1 ($\text{pK}_2 = 4,2$) (48), según esto:

$$P_s = a_{\text{HIn}^-} \cdot a_{\text{H}^+} \quad (8)$$

si hacemos el tratamiento antes realizado de que el producto de solubilidad es una constante termodinámica, x es la concentración de electrolito inerte y 0,25 la concentración de electrolito inerte que se toma como referencia, nos quedará la siguiente expresión:

$$|a_{\text{HIn}^-} \cdot a_{\text{H}^+}|_x = |a_{\text{HIn}^-} \cdot a_{\text{H}^+}|_{0,25} \quad (9)$$

si $a_{\text{HIn}^-} = c_{\text{HIn}^-} \cdot \gamma_{\text{HIn}^-}$ entonces

$$|c_{\text{HIn}^-} \cdot \gamma_{\text{HIn}^-} \cdot a_{\text{H}^+}|_x = |c_{\text{HIn}^-} \cdot \gamma_{\text{HIn}^-} \cdot a_{\text{H}^+}|_{0,25} \quad (10)$$

de donde

$$\frac{|\gamma_{\text{HIn}^-}|_x}{|\gamma_{\text{HIn}^-}|_{0,25}} = \frac{|c_{\text{HIn}^-} \cdot a_{\text{H}^+}|_{0,25}}{|c_{\text{HIn}^-} \cdot a_{\text{H}^+}|_x} = \frac{|c_{\text{HIn}^-}|_{0,25}}{|c_{\text{HIn}^-}|_x} \quad (11)$$

puesto que pH es igual a uno en las dos disoluciones. Los datos de la ecuación 11, se obtuvieron a partir de medidas de solubilidad como se indica a continuación.

Se prepararon disoluciones de LiCl, NaCl, KCl, LiClO₄ y NaClO₄ a concentraciones que variaban desde 0,25 a 5 M y a pH=1 con HCl. No se pudo utilizar ni acetatos, ni nitratos; los primeros porque al añadir el ácido se formaba el tampón acético-acetato y los segundos porque se observaron valores anómalos los cuales se explicaron en base a que el ácido nítrico destruye la materia orgánica.

A las disoluciones anteriores se les añadió un exceso de azul de bromofenol sólido y se situaron en un baño a 25°C. Todas las disoluciones se sometieron a vigorosa agitación durante tres días y se dejaron reposar 24h. Este tiempo fue suficiente para asegurar el equilibrio. Se comprobó, que éste se había alcanzado ya que un aumento del tiempo de agitación y un aumento del tiempo de reposo, no mostraba un aumento en la solubilidad.

El azul de bromofenol fue cuantificado espectrofotométricamente a 440 nm ya que como muestra la fi-

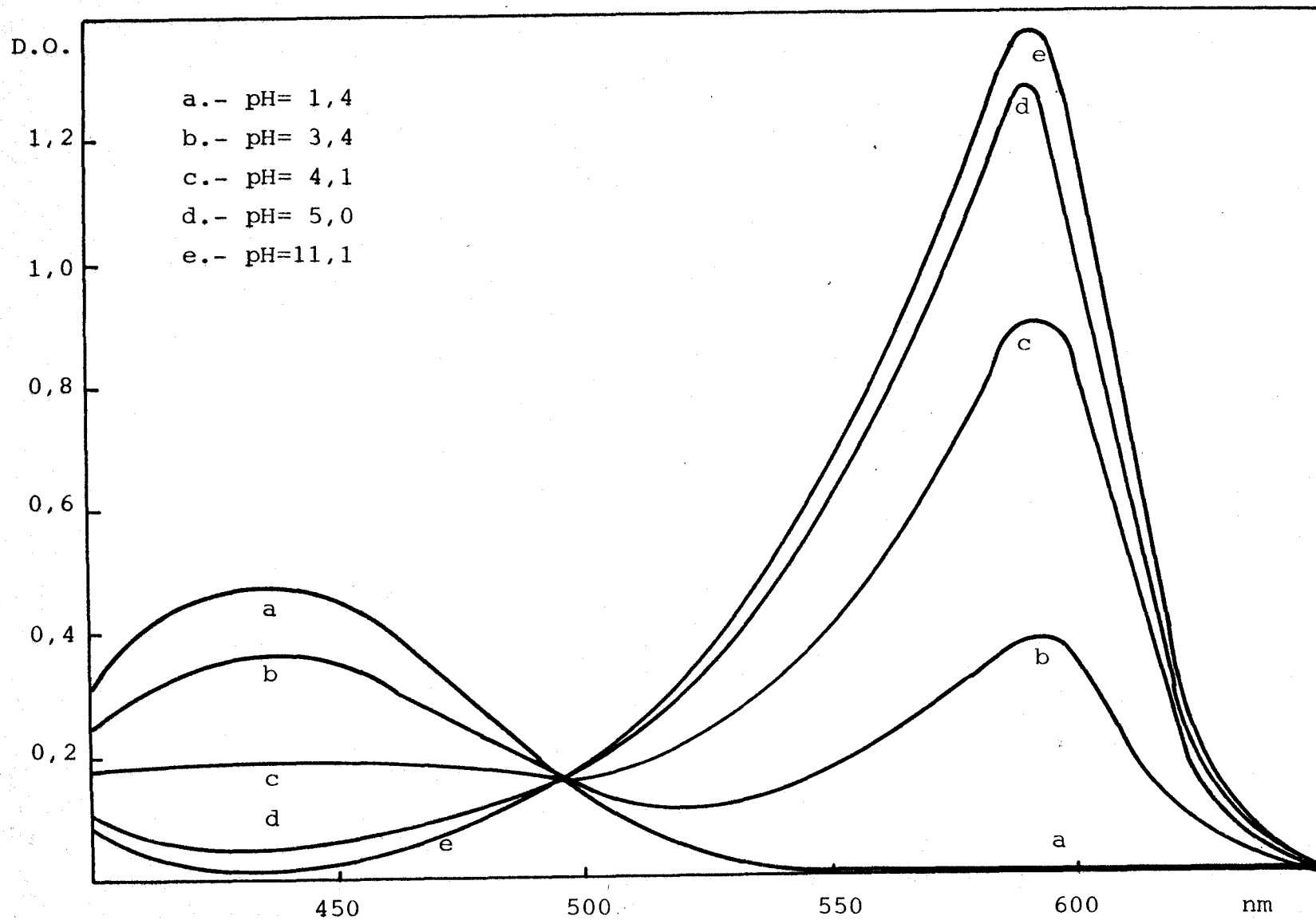
gura-7 a pH=1 se encuentra el máximo de absorción de la forma HIn^- . Sabiendo que se cumple la ley de Lambert-Beer se puede escribir

$$\text{D.O.} = \epsilon l c_{\text{HIn}^-} \quad (12)$$

La diferencia entre varias medidas para una misma muestra no excedió como máximo del 2%. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la tabla (IX).

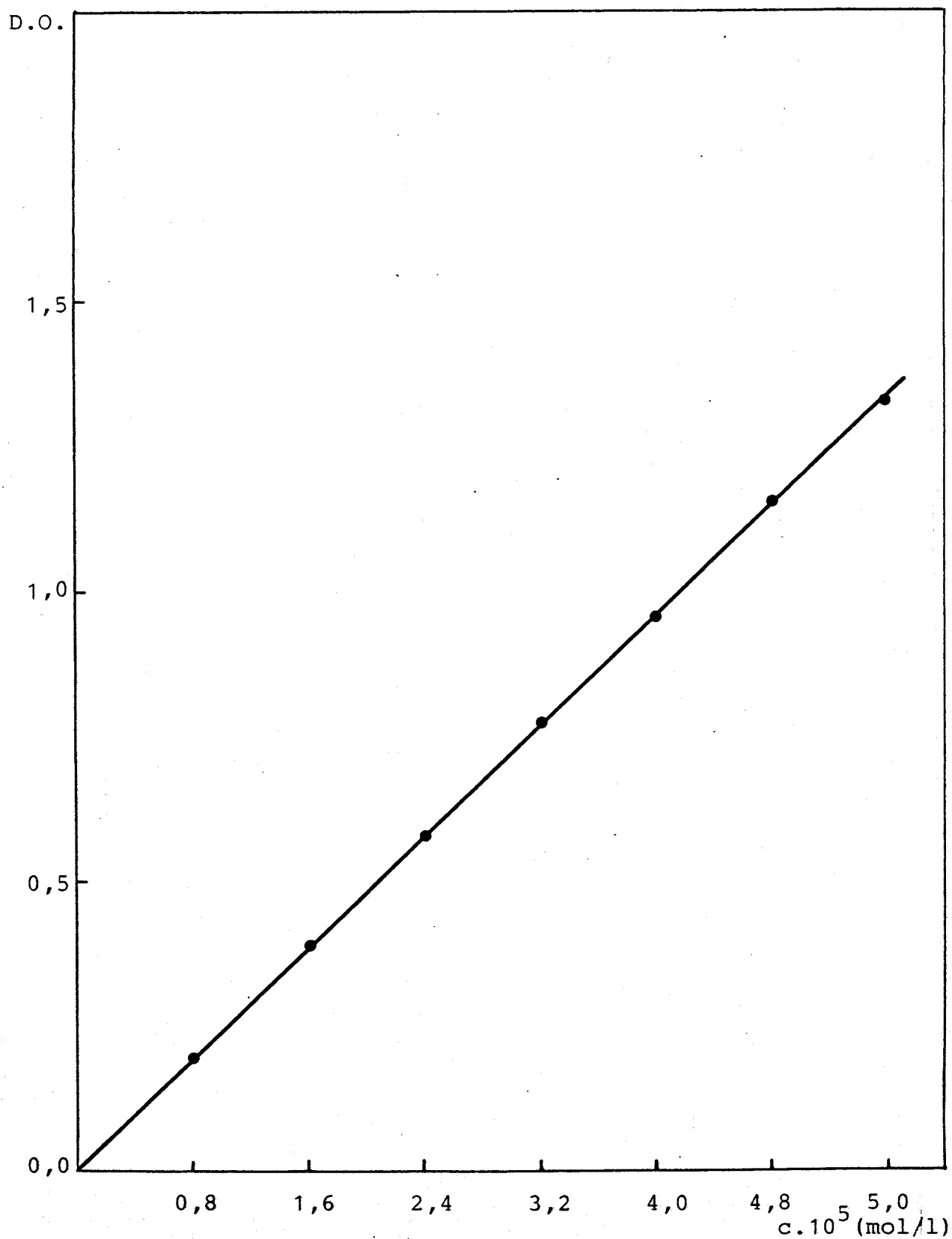
Una vez obtenidos los resultados anteriores se calcularon los $|\gamma_{\text{HIn}^-}|_x / |\gamma_{\text{HIn}^-}|_{0,25}$ y estos valores se sustituyeron en la ecuación 5 y a partir de ella se pudo calcular $|\gamma_{\text{In}^-}|_x / |\gamma_{\text{In}^-}|_{0,25}$. Este cálculo se basa en la suposición de que el cociente $|\gamma_{\text{HIn}^-}|_x / |\gamma_{\text{HIn}^-}|_{0,25}$ es el mismo en la disolución de pH=1. y en las otras disoluciones. Esta aproximación probablemente es correcta sobre todo para altas concentraciones de electrolitos, a las cuales es de esperar que el coeficiente de actividad esté determinado fundamentalmente por el electrolito inerte presente, a concentración muy superior a la del ácido que sirve para controlar el pH. Igualmente se supone que $|\gamma_{\text{In}^-}|_x / |\gamma_{\text{In}^-}|_{0,25}$ no varía con el pH. En la tabla(X), aparecen los logaritmos de los coeficientes de actividad de transferencia del reactivo, datos que nos servirán para una posterior discusión.

Figura-7



Espectros de absorción del AB^+ a diferentes valores de pH, y $I=1M$

Figura-8



Variación de la densidad óptica con la concentración de ABrφ a pH=1, a 440 nm

TABLA - VIII

Valores de c_{HIn^-} , $c_{\text{In}^{2-}}$ y a_{H^+} en presencia de LiCl

<u>x (M)</u>	<u>$a_{\text{H}^+} \cdot 10^3$</u>	<u>$c_{\text{HIn}^-} \cdot 10^5 (\text{mol l}^{-1})$</u>	<u>$c_{\text{In}^{2-}} \cdot 10^5 (\text{mol l}^{-1})$</u>
0,25	1,6	1,81	0,19
0,50	0,5	1,42	0,58
0,75	0,4	1,25	0,75
1,00	0,4	1,27	0,73
2,00	0,6	1,29	0,71
3,00	0,4	0,99	1,01
4,00	0,4	0,95	1,05

TABLA - VIII (Continuación)

Valores de c_{HIn^-} , $c_{\text{In}^{2-}}$ y a_{H^+} en presencia de NaCl

<u>x (M)</u>	<u>$a_{\text{H}^+} \cdot 10^3$</u>	<u>$c_{\text{HIn}^-} \cdot 10^5 (\text{mol l}^{-1})$</u>	<u>$c_{\text{In}^{2-}} \cdot 10^5 (\text{mol l}^{-1})$</u>
0,25	0,3	1,31	0,19
0,50	0,4	1,36	0,64
0,75	0,4	1,34	0,66
1,00	0,5	1,32	0,68
2,00	0,8	1,44	0,56
3,00	0,8	1,39	0,61
4,00	1,3	1,59	0,41

TABLA - VIII (Continuación)

Valores de c_{HIn^-} , $c_{\text{In}^{=}}$ y a_{H^+} en presencia de KCl

<u>x (M)</u>	<u>$a_{\text{H}^+} \cdot 10^3$</u>	<u>$c_{\text{HIn}^-} \cdot 10^5 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$</u>	<u>$c_{\text{In}^{=}} \cdot 10^5 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$</u>
0,25	0,4	1,59	0,41
0,50	0,4	1,58	0,42
0,75	0,4	1,60	0,40
1,00	0,4	1,56	0,44
2,00	0,6	1,65	0,35
3,00	0,6	1,74	0,26
4,00	0,5	1,65	0,32

TABLA - VIII (Continuación)

Valores de c_{HIn^-} , $c_{\text{In}^{=}}$ y a_{H^+} en presencia de LiClO_4

<u>x (M)</u>	<u>$a_{\text{H}^+} \cdot 10^3$</u>	<u>$c_{\text{HIn}^-} \cdot 10^5 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$</u>	<u>$c_{\text{In}^{=}} \cdot 10^5 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$</u>
0,25	3,2	1,89	0,11
0,50	3,2	1,86	0,14
0,75	1,6	1,73	0,27
1,00	3,9	1,87	0,13
2,00	3,9	1,84	0,16
3,00	3,9	1,83	0,17

TABLA - VIII (Continuación)

Valores de c_{IHn^-} , c_{In^-} y a_{H^+} en presencia de NaClO_4

<u>x(M)</u>	<u>$a_{\text{H}^+} \cdot 10^3$</u>	<u>$c_{\text{HIIn}^-} \cdot 10^5 (\text{mol l}^{-1})$</u>	<u>$c_{\text{In}^-} \cdot 10^5 (\text{mol l}^{-1})$</u>
0,25	2,0	1,87	0,13
0,50	0,6	1,58	0,42
0,75	0,6	1,54	0,46
1,00	0,6	1,56	0,44
2,00	1,6	1,76	0,24
3,00	1,6	1,75	0,25
4,00	1,6	1,74	0,26

TABLA - IX

Valores de las concentraciones de HIn^- ($\text{c} \cdot 10^5 \text{ mol l}^{-1}$)

a $\text{pH}=1$

<u>x(M)</u>	<u>LiCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>KCl</u>	<u>LiClO₄</u>	<u>NaClO₄</u>
0,25	4,89	4,75	4,76	6,35	6,02
0,50	3,98	3,17	3,17	6,35	5,13
0,75	2,72	2,25	2,51	5,32	4,32
1,00	2,19	1,76	1,96	4,50	3,68
2,00	1,02	0,70	1,03	3,47	2,47
3,00	0,55	0,36	0,60	2,75	1,66
4,00	0,35	0,20	0,34	----	1,09
5,00	0,13	----	----	----	0,82

TABLA - X

Valores de los logaritmos de los coeficientes de actividad de transferencia del anion divalente del ABr₂: $\log \left| \gamma_{\text{In}^{2-}} \right|_x / \left| \gamma_{\text{In}^{2-}} \right|_{0,25}$

<u>x (M)</u>	<u>LiCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>KCl</u>	<u>LiClO₄</u>	<u>NaClO₄</u>
0,50	-0,01	0,10	0,16	-0,12	0,01
0,75	0,10	0,23	0,29	-0,06	0,04
1,00	0,20	0,32	0,35	-0,03	0,13
2,00	0,38	0,54	0,57	0,00	0,19
3,00	0,57	0,78	0,96	0,07	0,34
4,00	0,72	1,06	1,18	-----	0,50

4.- DISCUSION DE RESULTADOS

La consideración de los resultados de - las medidas cinéticas (Tabla-II) pone de relieve que existe un efecto cinético salino, esto es, que la velocidad de reacción depende de la concentración, y que dicho efecto salino es específico, esto es, que, a igualdad de concentración, el valor de la constante de velocidad depende de la naturaleza de la sal presente en el medio.

Este tipo de comportamiento es habitual para reacciones entre iones en medios de fuerza iónica elevada

da. Sin embargo, en este caso aparecen dos hechos singulares que no habían sido observados en trabajos anteriores: En primer lugar la forma de las gráficas log k-concentración de -- electrolito de fondo depende de la naturaleza de la sal (figuras 9 a 19). En segundo lugar se observa para disoluciones concentradas un efecto salino negativo en algunos casos --- (LiNO_3 , NaNO_3 , LiCl , NaCl , NaAc , KAc , LiClO_4 , NaClO_4), de hecho en la mayoría de las sales ensayadas. Sólo las sales de potasio dan lugar a un efecto salino positivo. Y entre éstas, el acetato potásico (fig. 16) también da lugar a un efecto -salino negativo. Esta situación resulta sorprendente teniendo en cuenta que un efecto de este tipo no se había observado con anterioridad en disoluciones concentradas, ni siquiera para reacciones entre iones de distinto signo, las cuales, como es sabido presentan en disoluciones diluidas un efecto salino negativo, previsto por la ecuación de Brönsted-Debye (41).

La forma de la mayor parte de las curvas log k-concentración sugiere un línea de ataque a la interpretación de los resultados. Dichas curvas presentan, en su mayoría, un máximo cuya posición depende de la naturaleza de la sal. Ello sugiere que más de un efecto dependiente de la concentración del electrolito de fondo interviene en la configuración del valor de la constante de velocidad, y que, además esos efectos son opuestos. Teniendo en cuenta el carácter iónico de los reactivos uno de esos factores ha de derivarse de la interacción coulombiana entre los fondos y los reactivos. Por ello resultaría conveniente intentar llevar a cabo una cuan-

tificación de estos efectos. Desgraciadamente no existe actualmente un tratamiento que permita llevar a cabo una estimación rigurosa de este tipo de efectos. No obstante, hemos intentado llevar a cabo una corrección de esos efectos suponiendo que para la reacción que nos ocupa puede tomarse como una medida de esa corrección un factor dado por :

$$\frac{2,04\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

que equivale a aceptar los supuestos siguientes:

1º- Es válida la expresión, que se deduce de la teoría del complejo activado,

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

para un proceso: $A + B \rightleftharpoons CA \longrightarrow \text{productos}$

En esta expresión γ_A y γ_B representan los coeficientes de actividad de los reactivos, γ_{CA} el del complejo activado y k_0 la constante de velocidad en el estado de referencia. Desde luego una expresión de este tipo puede resultar objetiva, pues en disolución resulta difícil, al menos en ciertos casos, definir con precisión a los reactivos y por tanto al complejo activado. No obstante, ha sido empleada con generalidad en la interpretación de los efectos salinos y del disolvente (42), y por tanto, en lo que sigue la consideraremos aplicable.

2º- Se supone que la contribución coulombiana al coeficiente de actividad de un ión en disolución concentrada -

puede expresarse en la forma:

$$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1)$$

Con estas dos suposiciones (y por supuesto la suposición, - implícita en la segunda, de que los efectos coulombianos son separables de los no coulombianos) puede ponerse:

$$\log k = \log k_o + \log \left| \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}} \right|_{\text{coul.}} + \log \left| \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}} \right|_{\text{no coul.}}$$

Sustituyendo $\log \gamma_A$, $\log \gamma_B$ y $\log \gamma_{CA}$ por su valor dado por la expresión (1) y teniendo en cuenta que, en este caso $z_A = -1$, $z_B = -2$ y, por tanto $z_{CA} = -3$ resulta para $t = 25^\circ\text{C}$

$$\log k = \log k_o + \frac{2,04 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \log \left| \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}} \right|_{\text{no coul.}}$$

De acuerdo con ésto,

$$\log k - \frac{2,04 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \log k_o + \log \left| \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}} \right|_{\text{no coul.}}$$

puede considerarse como una constante de velocidad corregida de las interacciones coulombianas entre los reactivos, y el complejo activado y los fondos

En las figuras 20 a 30 se ha representado el primer miembro de la expresión anterior frente a la fuerza iónica. Pueden significarse dos hechos: En primer lugar la forma de las curvas es esencialmente la misma en to-

dos los casos, lo que sugiere en nuestra opinión que, pese a las aproximaciones realizadas, la corrección coulombiana es esencialmente correcta. En segundo lugar, se observa que todas las curvas son decrecientes con la fuerza iónica esto es que los factores no electrostáticos ejercen, en este caso, un efecto negativo sobre la reactividad. Probablemente ello es la causa del carácter singular de los efectos salinos en el proceso que nos ocupa, circunstancia esta que ya habíamos señalado con anterioridad.

En estudios previos y en disoluciones de concentración del orden de magnitud de las empleadas en este trabajo, se había observado siempre que los factores no electrostáticos eran tales que favorecían la cinética del proceso, en tanto que los electrostáticos, dependiendo de que los reactivos tuviesen la misma carga o carga opuesta, favorecían o ejercían un efecto negativo sobre la cinética. Más aún, en este último caso los efectos no coulombianos superaban a los coulombianos, resultando pues, en todos los casos un aumento de velocidad con la concentración de los fondos, (41).

En este caso los máximos que aparecen en la representación del $\log k$ frente a la concentración de los fondos sugieren que los dos tipos de efectos son del mismo orden de magnitud, si bien para disoluciones concentradas dominan, en general, los no coulombianos, lo que está de acuerdo con la circunstancia, apuntada por algunos autores de que los efectos derivados de las interacciones de Coulomb entre iones si bien crecen con la concentración de estos iones tien

den asintóticamente a un valor constante, lo que implica una disminución de su importancia relativa cuando la concentración iónica se hace suficientemente grande, (43).

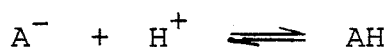
El análisis del resultado obtenido sobre los efectos no coulombianos de los fondos, o lo que es lo mismo, sobre el cociente

$$\left| \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{CA}} \right|_{\text{no coul.}}$$

viene complicado por el hecho de que caben una gran variedad de combinaciones que permitan justificar racionalmente su variación con la concentración. Así, por citar sólo algunas de estas combinaciones podría ocurrir que el coeficiente de actividad no coulombiano del complejo activado creciera con la concentración más rápidamente que el producto de los coeficientes de actividad de los reactivos. También podría ocurrir que el numerador de la expresión anterior disminuyera con el aumento de la concentración de los fondos y que el denominador aumentara. Por último, numerador y el denominador decrezcan al aumentar la concentración de los fondos, pero el decrecimiento de éste último sea menos marcado que el del primero.

Con el objeto de aportar luz sobre este problema nos pareció interesante la determinación, o mejor, la estimación de los coeficientes de actividad de los reactivos, lo que permite obtener a partir de las constantes de velocidad, el del complejo activado. Estos datos se obtuvie-

ron sólo en presencia de cloruros y percloratos, pues fue -- imposible obtenerlos en forma completa en el caso de las o-- tras sales. Así, en presencia de nitratos, en medios fuerte-- mente ácidos, se observó una alteración de las disoluciones-- que podría tener su origen en la oxidación del reactivo. Por otra parte en dichos medios fuertemente ácidos, las reaccio-- nes del tipo



en el caso de los acetatos y fluoruros están fuertemente des-- plazadas a la derecha lo que implica una desaparición de es-- tos aniones y, por tanto una notable alteración del medio -- con respecto a la situación que se da en la disolución cuan-- do tiene lugar la cinética (medio básico). En todo caso, -- la determinación del coeficiente de actividad del anión del-- azul de bromofenol por el procedimiento que hemos empleado -- lleva implícita la suposición de que dicho coeficiente está -- determinado fundamentalmente por la concentración de los fon-- dos. Los resultados obtenidos se han resumido en la tabla -- (XI) y para facilitar su interpretación se ha representado -- gráficamente en las figuras 31 a 40. Tanto los datos de la -- tabla como los de las figuras corresponden a tomar como re-- ferencia la disolución de la correspondiente sal a concentra-- ción 0,25 M. En principio esta forma de proceder tiene el -- inconveniente de que, estrictamente hablando, las gráficas -- no son directamente comparables. No obstante, dado que las -- constantes de velocidad no difieren de forma marcada a la -- concentración que se ha tomado como concentración de referen--

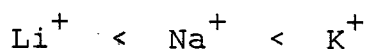
cia (salvo en el caso del fluoruro potásico y del acetato potásico, que de momento no consideraremos por razones antes apuntadas) esta forma de proceder no supone de hecho un inconveniente serio. En tales circunstancias las gráficas de las figuras 31 a 40 son comparables a efectos prácticos.

Refiriéndonos primero a los coeficientes de actividad "totales", esto es, a los que comprenden tanto las interacciones de Coulomb como las no coulombianas entre los fondos y los participantes en la reacción se observa que en todos los casos, con la posible excepción correspondiente a que se utilice como sal de fondo el cloruro potásico, siguen la secuencia:

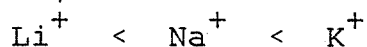
$$\gamma_{In^-} > \gamma_{CA^{3-}} > \gamma_{OH^-}$$

donde In^- representa el anión del azul de bromofenol y CA^{3-} el complejo activado. La posición relativa de los dos primeros participantes es la esperada teniendo en cuenta sus cargas. En efecto, un ión resulta tanto más estabilizado por las interacciones de Coulomb con los fondos cuanto mayor es su carga y, por tanto, su coeficiente de actividad disminuye en forma más marcada con la concentración. De acuerdo con ello, la situación que se da en el coeficiente de actividad del OH^- es anormal, por lo que debe admitirse que en el caso de este ión los factores no electrostáticos deben ejercer un marcado efecto estabilizador. Dicho efecto es más pronunciado en el caso de las sales de Li^+ que en el caso de las sales de Na^+

y no se da en el caso de las sales de potasio puesto que en presencia de éstas el coeficiente de actividad del OH^- crece con la concentración salina, esto es, se desestabiliza el ión OH^- , superando este efecto incluso la tendencia estabilizadora de las interacciones coulombianas entre los fondos y el ión. En el caso del anión del azul de bromofenol esta situación se dá siempre, esto es, se produce en todos los casos un "salting-out" total de ese ión que crece según la secuencia:



Este "salting-out" es, naturalmente, más marcado cuando se corrige de los factores coulombianos que, como hemos indicado con anterioridad, son siempre estabilizadores. Para el complejo activado se produce un "salting-out" total en el caso de las sales de Na^+ y K^+ y un "salting-in" en el caso de las sales de Li^+ . Cuando se corrigen los factores coulombianos aparece un "salting-out" que, como en el caso del anión del azul de bromofenol, crece de acuerdo con la secuencia:



Para interpretar estos resultados resulta más conveniente referirse a las gráficas y tablas correspondientes a los efectos no coulombianos. En tales circunstancias es posible tratar a los participantes en la reacción como no electrolitos, en definitiva aplicar a la interpretación de los resultados las teorías de "salting" de no electrolitos.

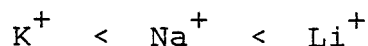
En su versión más simple, (44), estas teorías consideran que el efecto de un electrolito sobre el coeficiente de actividad de un no electrolito tiene su origen en la hidratación del electrolito. Esta hidratación del electrolito "elimina" moléculas de agua del medio y, en consecuencia, aumenta la concentración efectiva del no electrolito. Así, en presencia de un electrolito de concentración c y de número de hidratación n_h la solubilidad, S , de un no electrolito se relaciona con la solubilidad en ausencia de sales, S_0 , mediante la expresión,

$$\frac{S}{S_0} = \frac{55,55 - c_i n_h}{55,55}$$

y como $S \gamma = S_0 \gamma_0$ y $\gamma_0 \approx 1$ (para solubilidades no muy elevadas del no electrolito en agua pura) resulta:

$$\gamma \approx \frac{55,55}{55,55 - c_i n_h} > 1$$

De acuerdo con este resultado, el coeficiente de actividad de un no electrolito debería ser mayor en presencia de un electrolito cuanto mayor fuera la concentración de éste y su número de solvatación. Según eso, el efecto "salting-out" debería crecer de acuerdo con la secuencia siguiente,



que es opuesta a la observada, en el caso de los iones In^- y CA^{3-} . En el caso del ión OH^- , además, se produce una disminu-

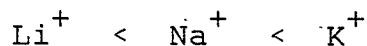
ción del coeficiente de actividad del ión, lo que en modo alguno puede justificarse de acuerdo con el tratamiento simple anterior.

Una justificación de los hechos encontrados podría buscarse teniendo en cuenta el efecto que la segunda zona de solvatación puede tener sobre la solubilidad de un no electrolito. Un tratamiento de este efecto, (44), pone de manifiesto que el efecto de un electrolito sobre el coeficiente de actividad de un no electrolito no sólo depende de la hidratación del electrolito, sino que, además, depende de las polarizabilidades del no electrolito y del disolvente. Si el no electrolito es más polarizable que el disolvente -- puede resultar una estabilización de éste como consecuencia de la presencia del electrolito y, por tanto, una disminución del coeficiente de actividad, esto es, un efecto opuesto al anterior. Teniendo en cuenta que el anión del azul de bromofenol (y el complejo activado) son probablemente más polarizables que el agua, este "efecto de segunda zona" podría justificar la secuencia encontrada por los efectos no coulombianos de los electrolitos sobre los coeficientes de actividad no electrostáticos de los participantes en la reacción. Esta explicación, sin embargo, no sería suficiente ya que, en el caso de las sales de Li^+ , el coeficiente de actividad del ión In^- es superior al del CA^{3-} y sucede lo contrario en el caso de las sales de Na^+ y K^+ . Ello implicaría tener que admitir que la polarizabilidad relativa de los iones In^- y CA^{3-} depende del tipo de ión presente, lo que difícilmente sería

sostenible. Además subsistiría sin explicar el efecto de -- "salting-in" del OH^- (estabilización del OH^-) que se observa en el caso de las sales de Li^+ y Na^+ .

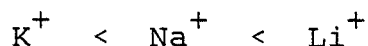
Para explicar esta estabilización del -- ión OH^- en presencia de sales de Li^+ y Na^+ caben dos explicaciones alternativas:

Una de ellas se basa en el hecho de que dicho ión se asocia parcialmente en disolución con los iones Li^+ y Na^+ formando pares iónicos, pero no se asocia con el ión K^+ (ni tampoco con los iones alcalinos mayores que este ión). Esta situación es anómala porque en general el grado de asociación de un anión dado con los distintos cationes alcalinos crece según la secuencia:



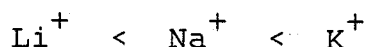
Secuencia que es consecuencia del hecho de que el radio del ión hidratado decrece del Li^+ al K^+ . Se ha sugerido (45) -- que en el caso de los hidróxidos, probablemente, hay pérdida de solvatación del catión, y del propio ión OH^- al formarse el par iónico, de manera que estos pares $\{\text{OH}^-, \text{M}^+\}$ en lugar de la configuración habitual $\text{M}^+, \text{H}_2\text{O}, \text{X}^-$ presentan la configuración $\text{M}^+, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, de manera que el efecto "protector" de la capa de hidratación de los iones que forman el par se perdería. En esas circunstancias, el factor a tener en cuenta en relación con los grados de asociación relativos de distintos cationes y el ión OH^- sería el radio del catión no hidratado, por lo que se invertiría la secuencia. Eviden-

temente ello explicaría la estabilización progresiva del ión OH^- al pasar de K^+ a Li^+ . No obstante, si bien desde el punto de vista de la termodinámica del ión OH^- resulta plausible esta interpretación, no parece compatible con los datos cinéticos. En efecto, la incorporación de un catión a uno de los reactivos implicaría que dicho catión se integraría en el complejo activado. Si es así, la estabilización provocada por el catión en el complejo activado sería superior a la que provoca en el reactivo (la carga del complejo activado es tres veces superior) por lo que, pese a dar lugar a una estabilización del ión OH^- , el proceso de asociación de los cationes del fondo con dicho ión debería conducir a un aumento de la velocidad de reacción, y no a una disminución como se observa. Además, los argumentos anteriores conducen a esperar una secuencia,

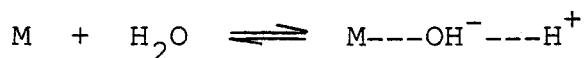


puesto que éste es el orden en que crecen las constantes de asociación, secuencia que también es opuesta a la esperada. De hecho, resulta difícil mantener la hipótesis de que el fenómeno de asociación iónica sea el causante de una disminución de la velocidad de reacción cuando precisamente ese fenómeno se ha invocado para explicar los efectos salinos positivos específicos que se observan en la mayor parte de las reacciones entre aniones, (15).

Una interpretación alternativa para la secuencia;



que aparece en todos los participantes en la reacción podría buscarse en la hipótesis de la hidrólisis local de Harned y Owen, (46). De acuerdo con estos autores, el orden inverso de los coeficientes de actividad de los hidróxidos, fluoruros, acetatos y una serie de sales de aniones hidrolizables (inverso respecto del que presentan las sales de aniones no hidrolizables), tiene su origen en una interacción ión-disolvente especial. Esta interacción deriva del hecho de que la polarización ejercida por el catión sobre las moléculas de agua -- que lo solvatan (polarización que sería tanto más intensa -- cuanto menor fuese el catión, esto es crecería del K^+ al Li^+) daría lugar a un aumento de acidez de las moléculas de agua de solvatación con respecto al agua que no actúa como solvante, o, dicho con otras palabras, "los protones en esas moléculas de agua serían repelidos de la capa de solvatación y tenderían a formar enlaces con aceptores de protones tales -- como iones hidroxilo y acetatos". Esta tendencia puede representarse en la forma siguiente:

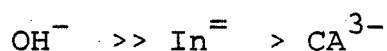


La interacción con un aceptor protónico podría representarse así:



Esto daría lugar a una disminución del número de aceptores --

en disolución y, en consecuencia, a una disminución de su coeficiente de actividad. Si se acepta esta hipótesis para la interpretación de los datos cinéticos que hemos obtenido, debe admitirse que la hidrólisis local decrece según la secuencia siguiente:



En efecto, en el caso del OH^- esta hidrólisis sería tan intensa que incluso superaría el efecto de "salting-out" derivado de la eliminación de las moléculas de agua del medio -- por el electrolito de fondo, resultando, de acuerdo con lo observado, un "salting-in" de dicho ión. En el caso de los iones In^- y CA^{3-} el efecto de hidrólisis local no superaría al de eliminación de moléculas de agua del medio resultando, en consecuencia, un "salting-out" global de dichos aniones. No obstante debe darse algo de dicha hidrólisis local porque sólo así resulta explicable que el coeficiente de actividad de dichos iones sea menor en presencia de sales de Li^+ que en presencia de sales de Na^+ y en el caso de estas últimas inferior al que presenta en el caso de estar presentes los iones K^+ . Por último, si la hidrólisis local afecta más al In^- que al CA^{3-} podría explicarse que el coeficiente de actividad del CA^{3-} fuese superior al del In^- en presencia de Na^+ y K^+ e inferior en el caso del Li^+ . En efecto, la situación normal debería ser un efecto "salting-out" más marcado sobre el In^- que sobre el CA^{3-} pues, el primero de estos iones sería más fácilmente deshidratable. Esta situación se da en presencia

de sales de Li^+ en las que la hidrólisis local debe de ser superada por el fuerte efecto deshidratante de este ión. En cambio, en el caso de las sales de Na^+ y K^+ la mayor hidrólisis local del In^- respecto del CA^{3-} invertiría ese orden -- "normal" de sus respectivos coeficientes de actividad.

A manera de resumen de todo lo anterior puede indicarse que el efecto de una sal sobre la cinética de la reacción se ejerce a través de los factores siguientes:

A.- Un efecto electrostático que estabiliza a todos los participantes, pero más al complejo activado que a los reactivos resultando de ello un aumento de la velocidad de reacción al crecer la concentración de la sal.

B.- Un efecto de "salting-out" derivado de la eliminación de agua del medio por parte de los electrolitos de fondo que daría lugar a un crecimiento de los factores de actividad de todos los participantes, tanto más marcado cuanto mayor sea la hidratación de los fondos.

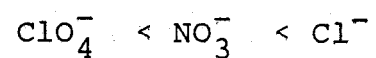
C.- Una hidrólisis local que daría lugar a una disminución de los coeficientes de actividad de todos los participantes y que sería tanto más marcada cuanto mayor fuese la hidratación del catión del electrolito de fondo. Este último efecto parece ser mucho más intenso en el caso del OH^- , de tal manera que, para este ión resulta en los casos de las sales de Li^+ y Na^+ un "salting-in". De hecho este efecto sobre el ión OH^- parece ser el principal con

dicionante de la velocidad de reacción ya que, como puede verse en las figuras 20 a 30, las variaciones de las constantes de velocidad debida a factores no coulombianos son, siempre, muy próximas a las variaciones del coeficiente de actividad no coulombiano del ión OH^- .

Aún puede indicarse un argumento adicional que parece apoyar estas conclusiones. Como puede verse en la figura-30, el descenso del $\log k$ debido a factores no coulombianos con la concentración de la sal de fondo es menos marcado en el caso del KF que en el caso de las otras sales e incluso hay cierto efecto salino positivo para las concentraciones más altas de la sal de fondo. Esta situación debe tener su origen en el hecho de que el ión F^- compite con el ión OH^- en el proceso de hidrólisis local, por lo que este último ión no se ve tan afectado en el caso de estar presente el F^- . Esta situación debe darse también en el caso de los acetatos. Sin embargo, los factores no coulombianos son negativos al estar presentes estos iones. Es probable que una interacción hidrófoba acetato- $\text{In}^=$, que es estabilizadora, sea la responsable de este hecho. El carácter hidrofóbico del $\text{In}^=$ viene apoyado por el valor del coeficiente "B" de Jones-Dole, obtenido por nosotros para este ión. El del acetato ha sido establecido anteriormente.

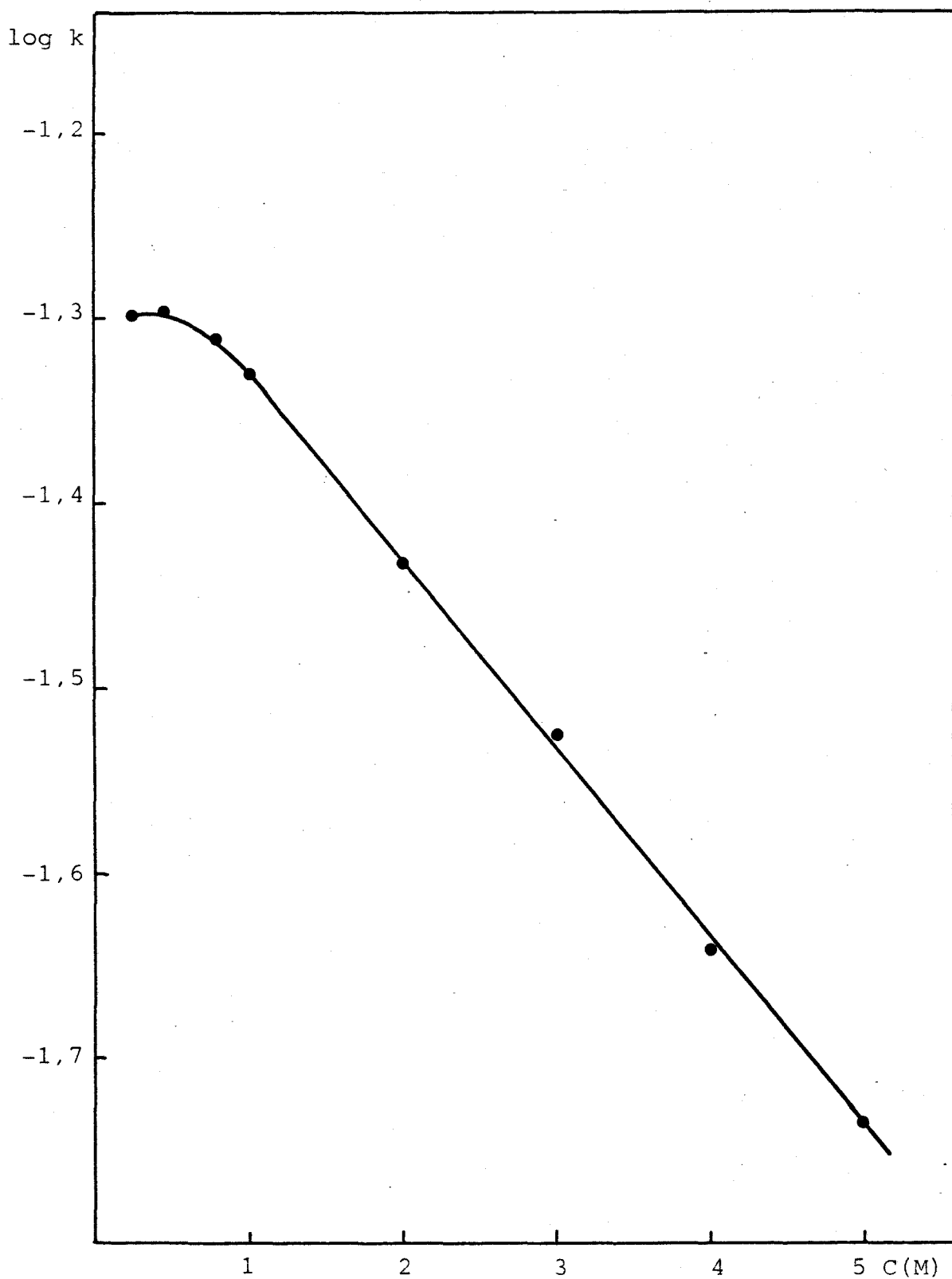
Por último, se encuentra también un efecto específico de los aniones Cl^- , NO_3^- y ClO_4^- . En efecto en presencia de estos iones y para concentraciones equivalentes se observan diferencias en las constantes de velocidad que -

siguen la secuencia,



que es la misma que la de los calores de hidratación de estas iones, por lo que este efecto podría explicar la situación encontrada.

Figura-9



Variación de $\log k$ frente a la concentración en LiNO_3

Figura-10

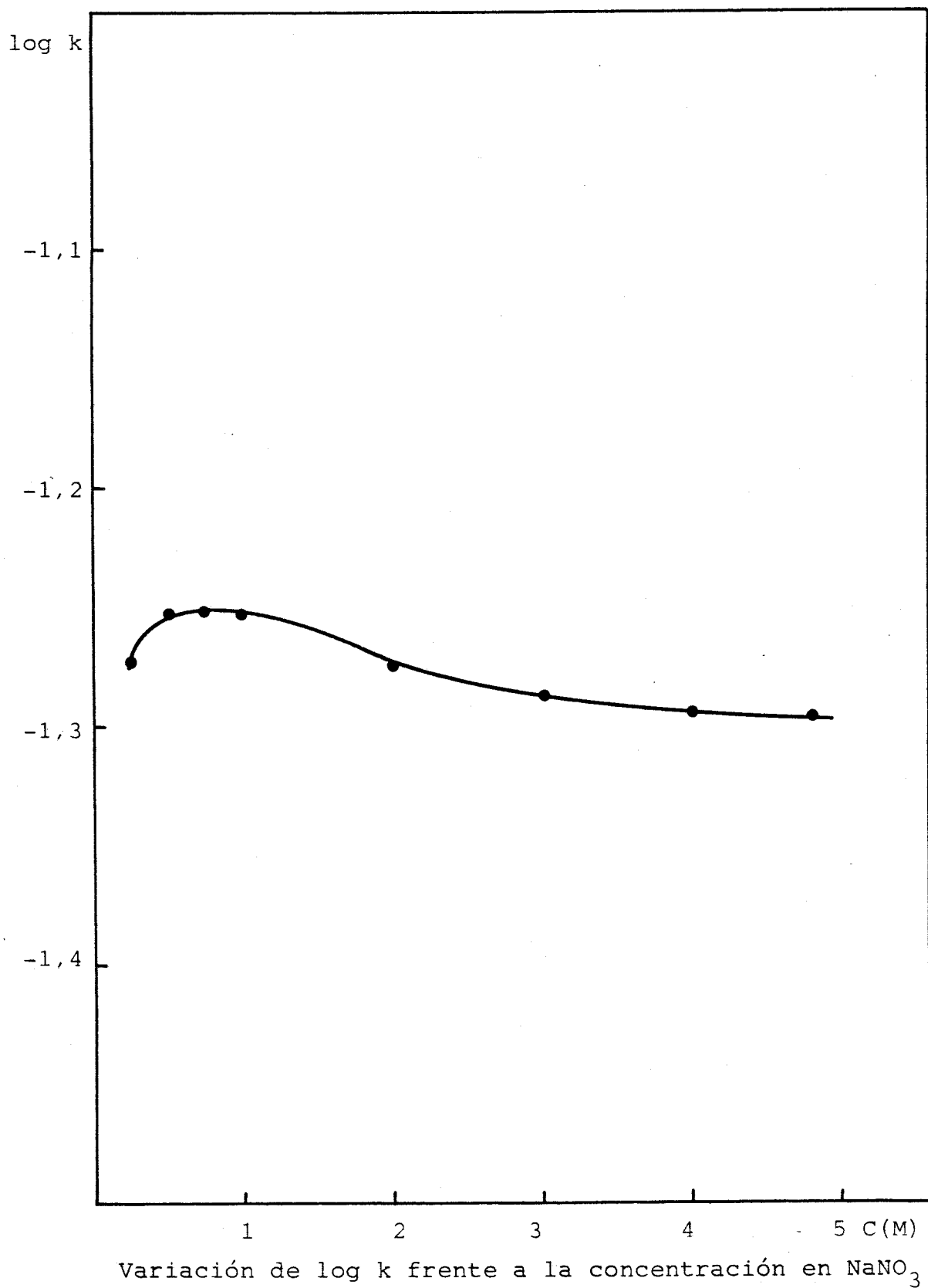


Figura-11

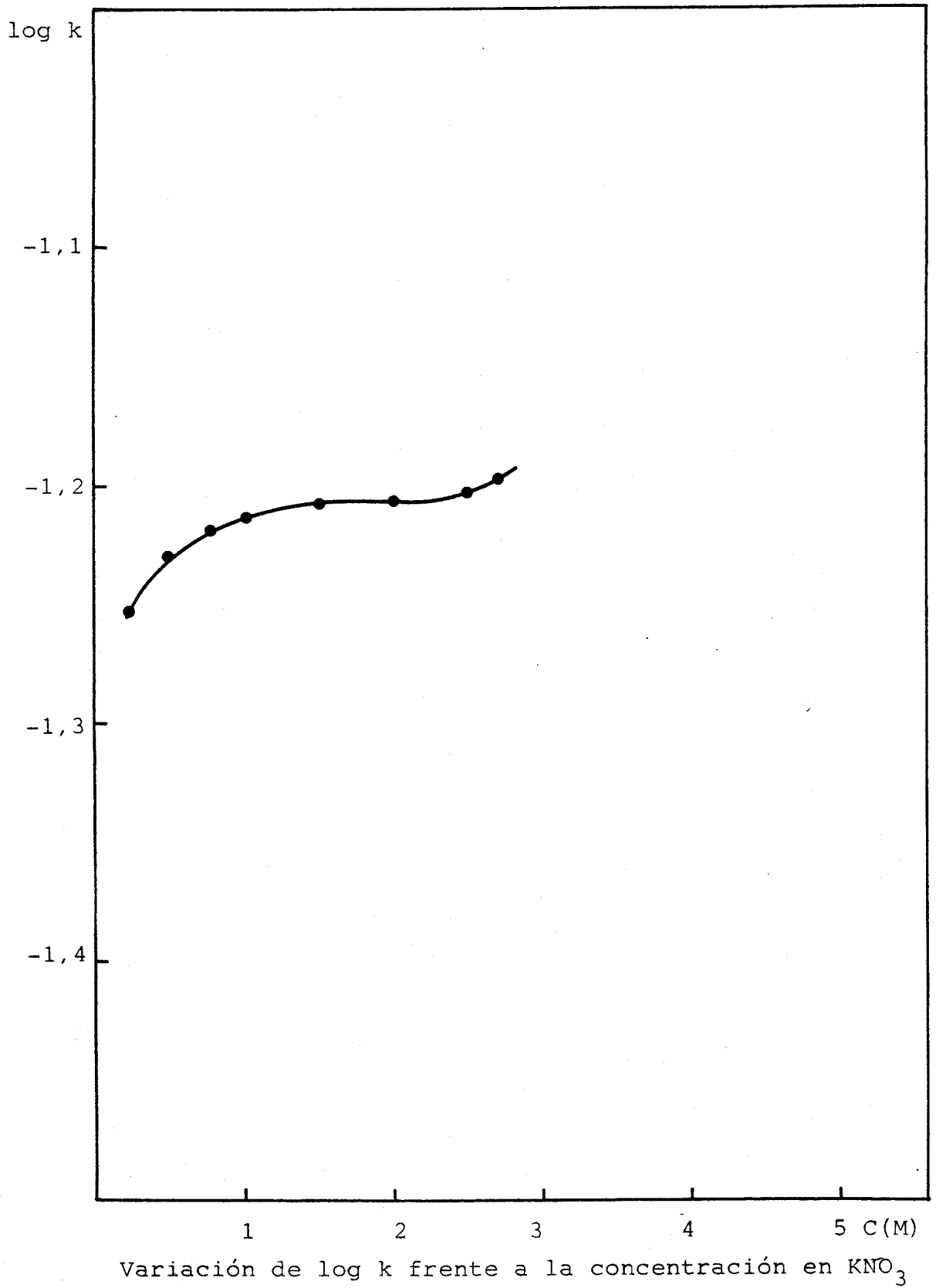
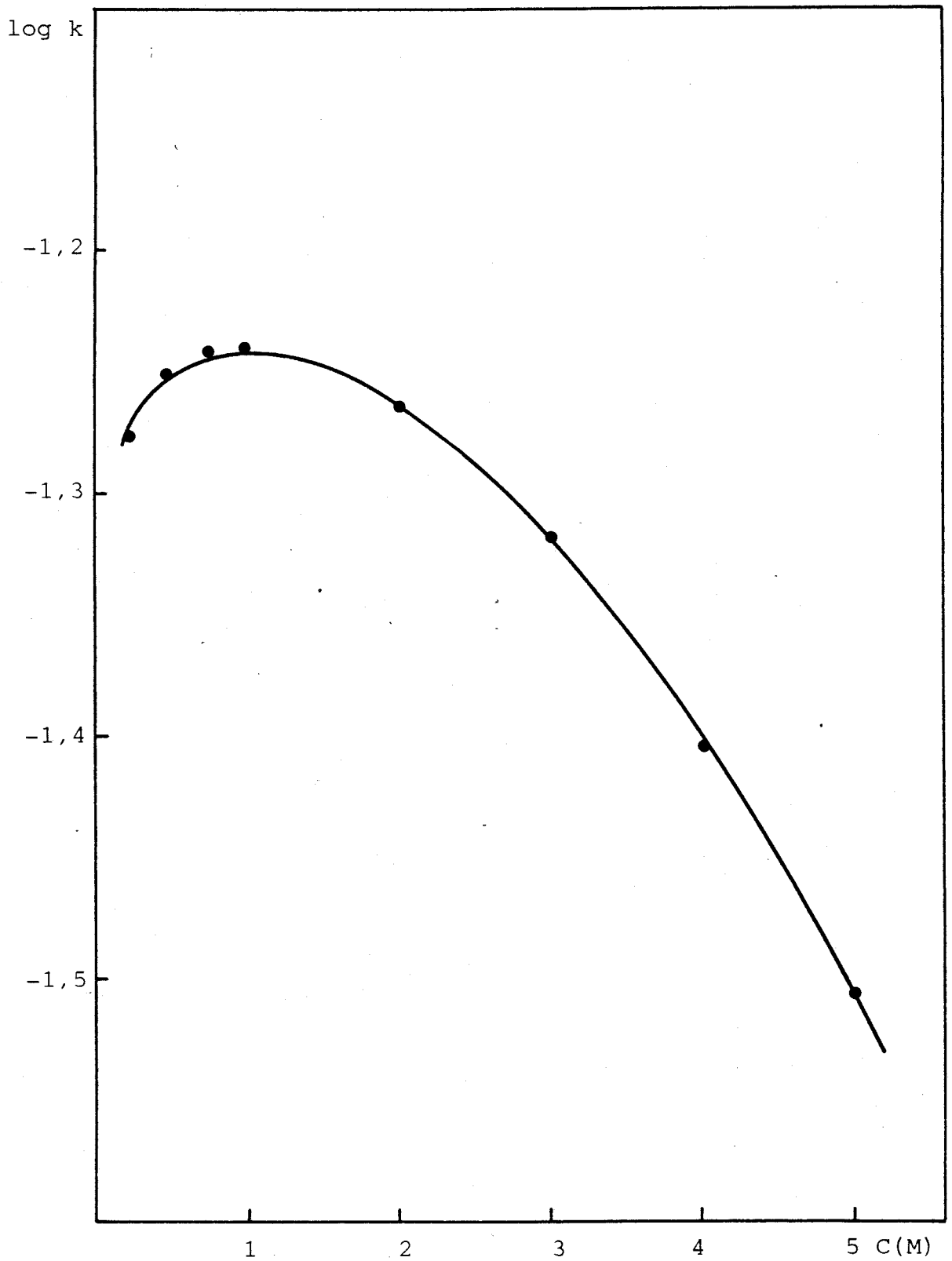
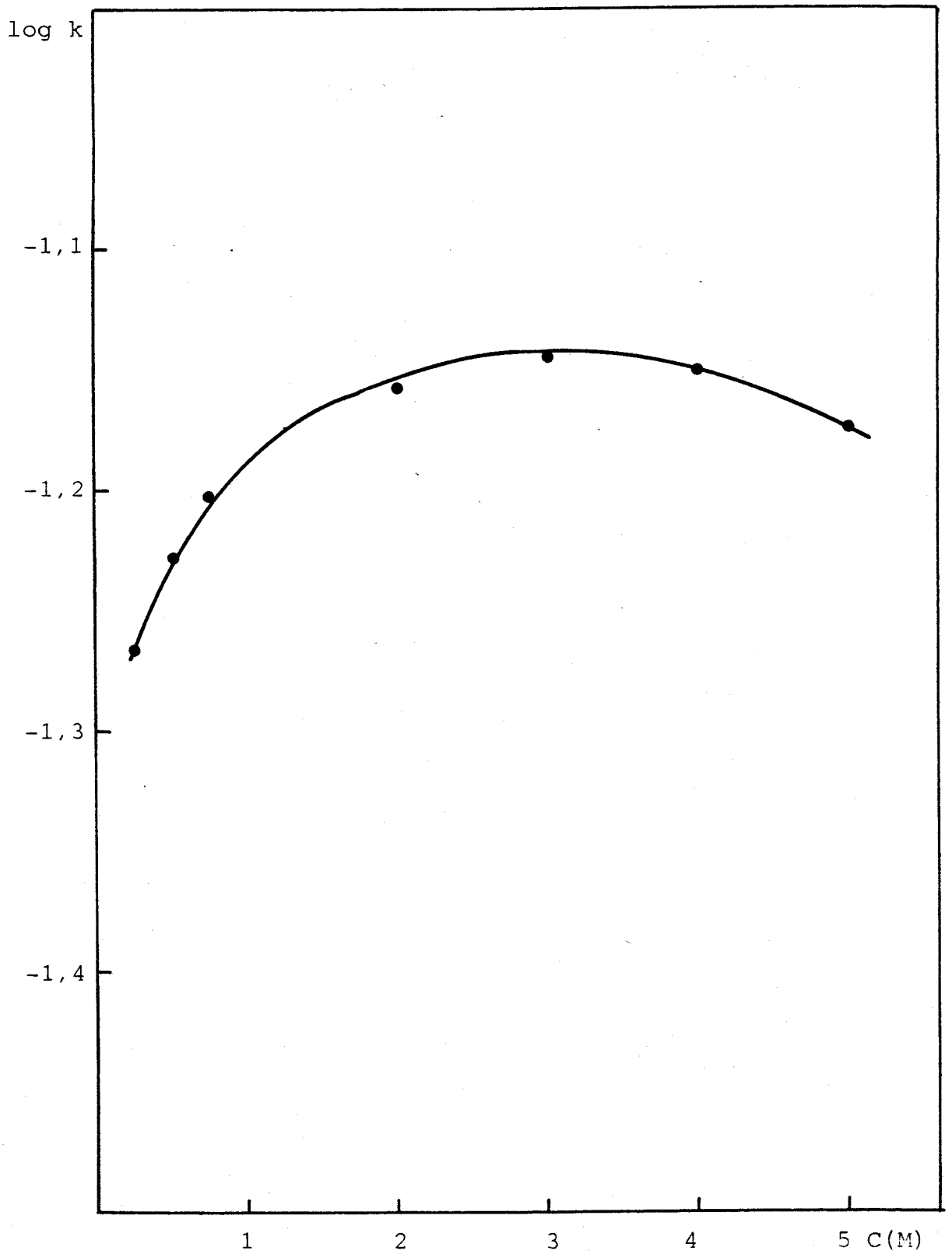


Figura-12



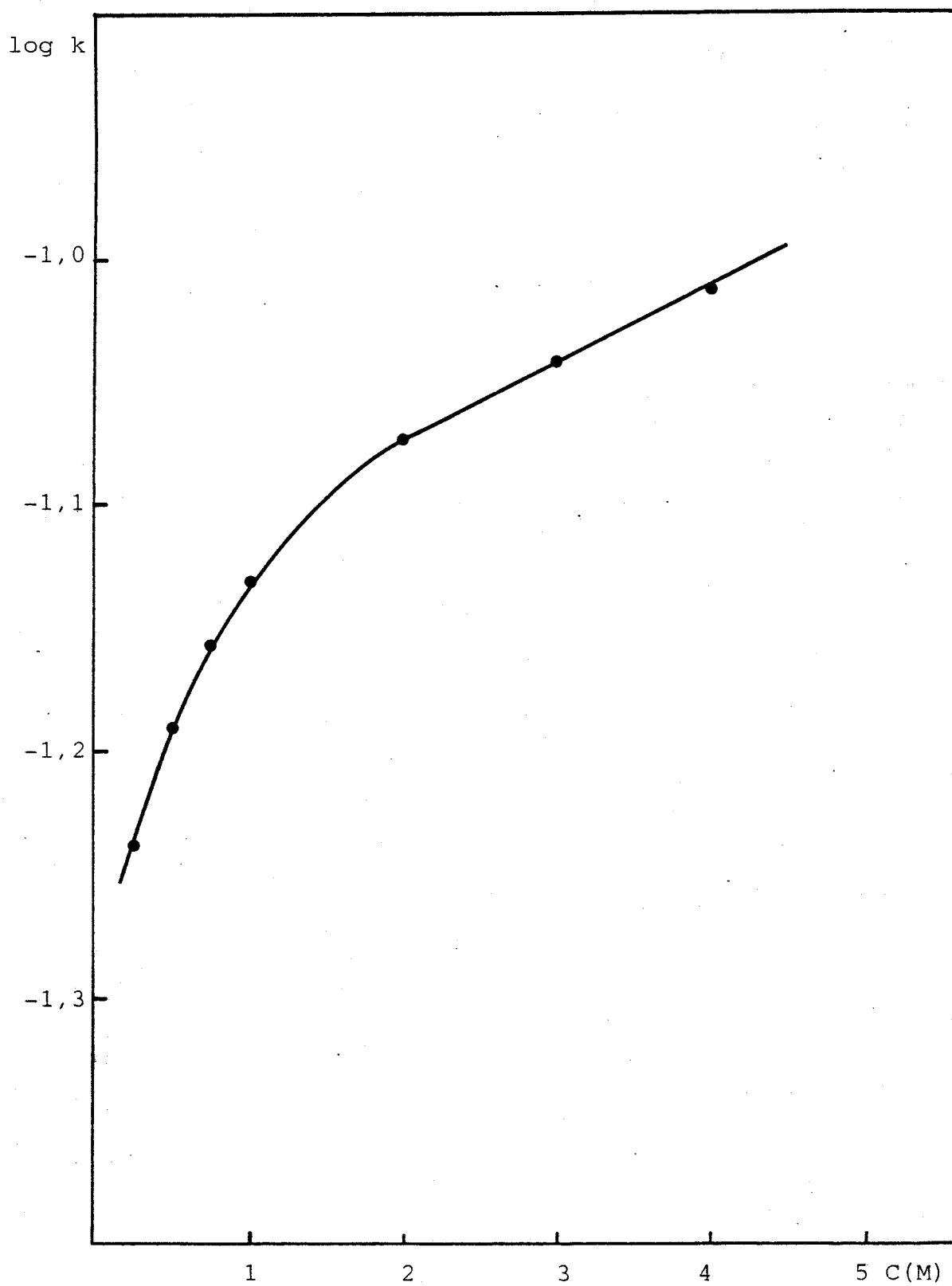
Variación de $\log k$ frente a la concentración en LiCl

Figura-13



Variación de $\log k$ frente a la concentración en NaCl

Figura-14



Variación de $\log k$ frente a la concentración en KCl

Figura-15

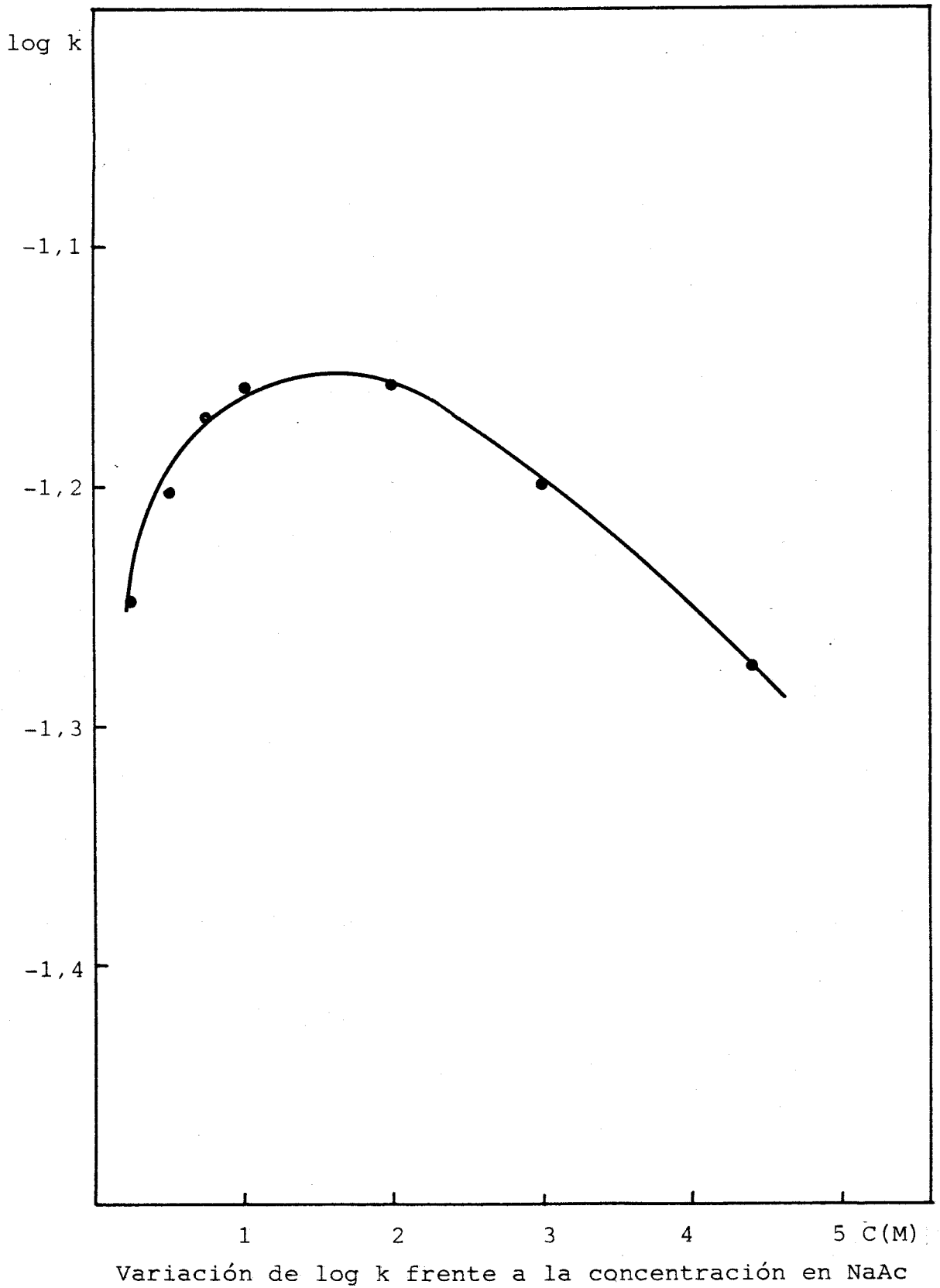


Figura-16

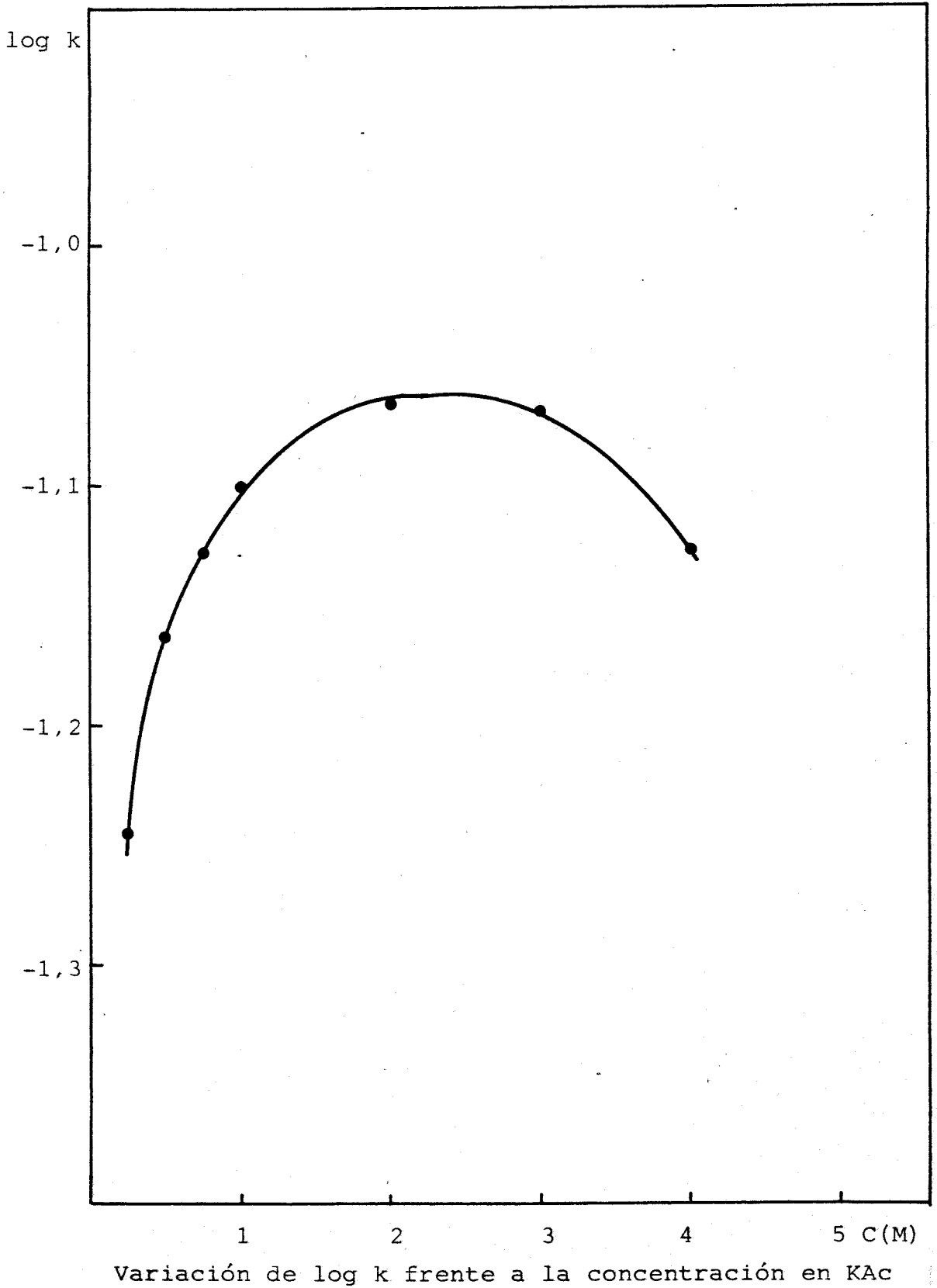


Figura-17

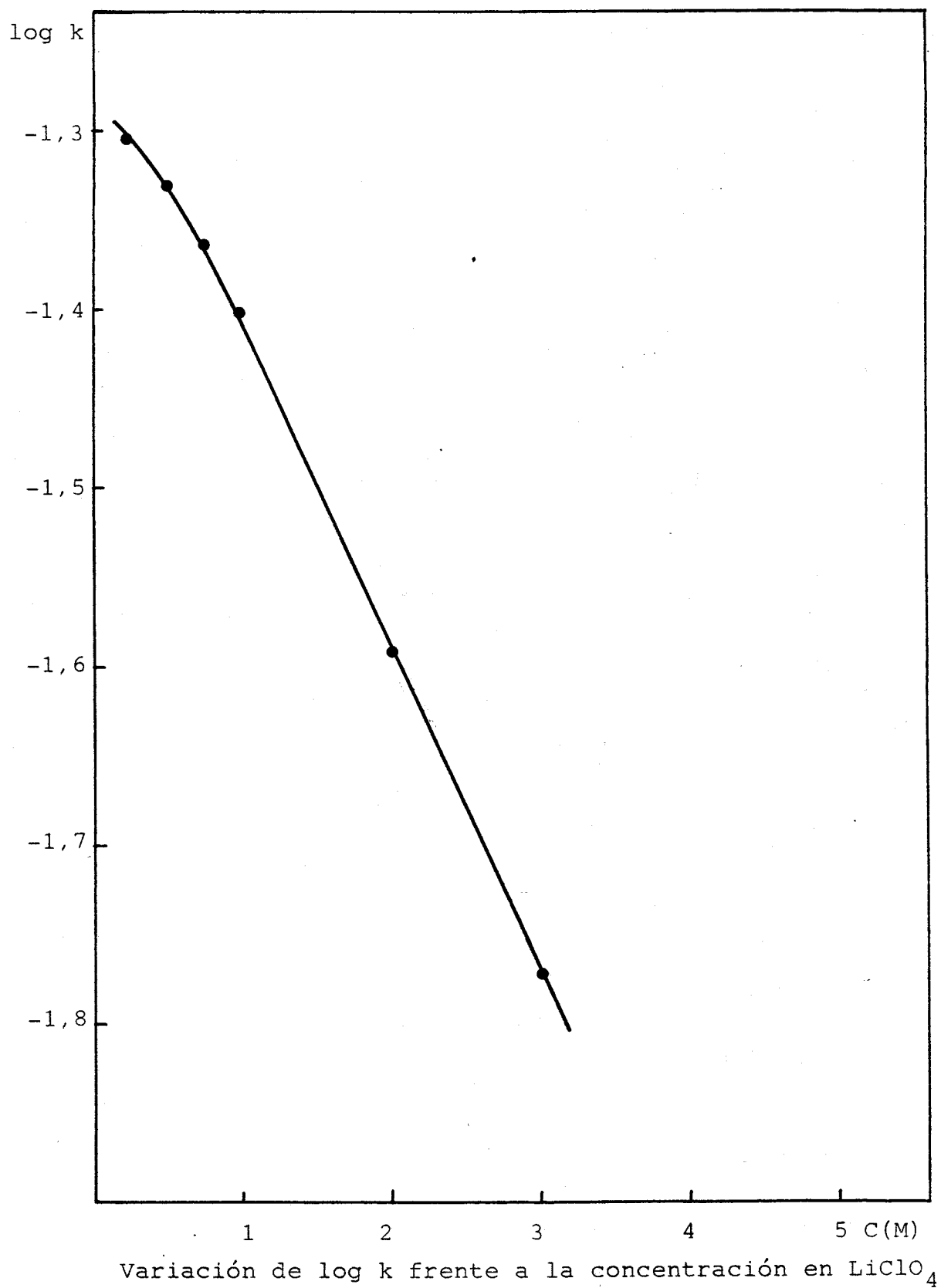


Figura-18

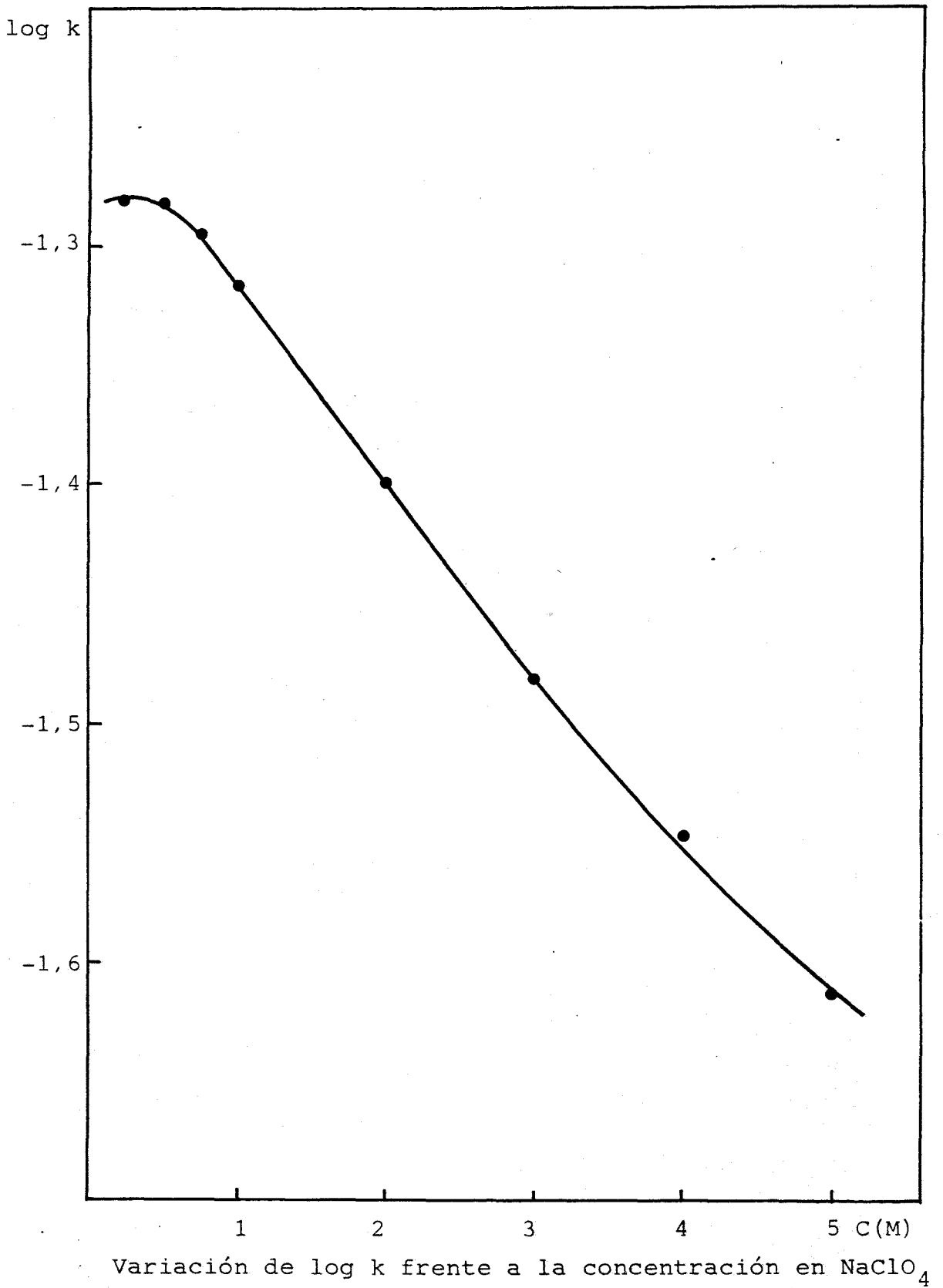


Figura-19

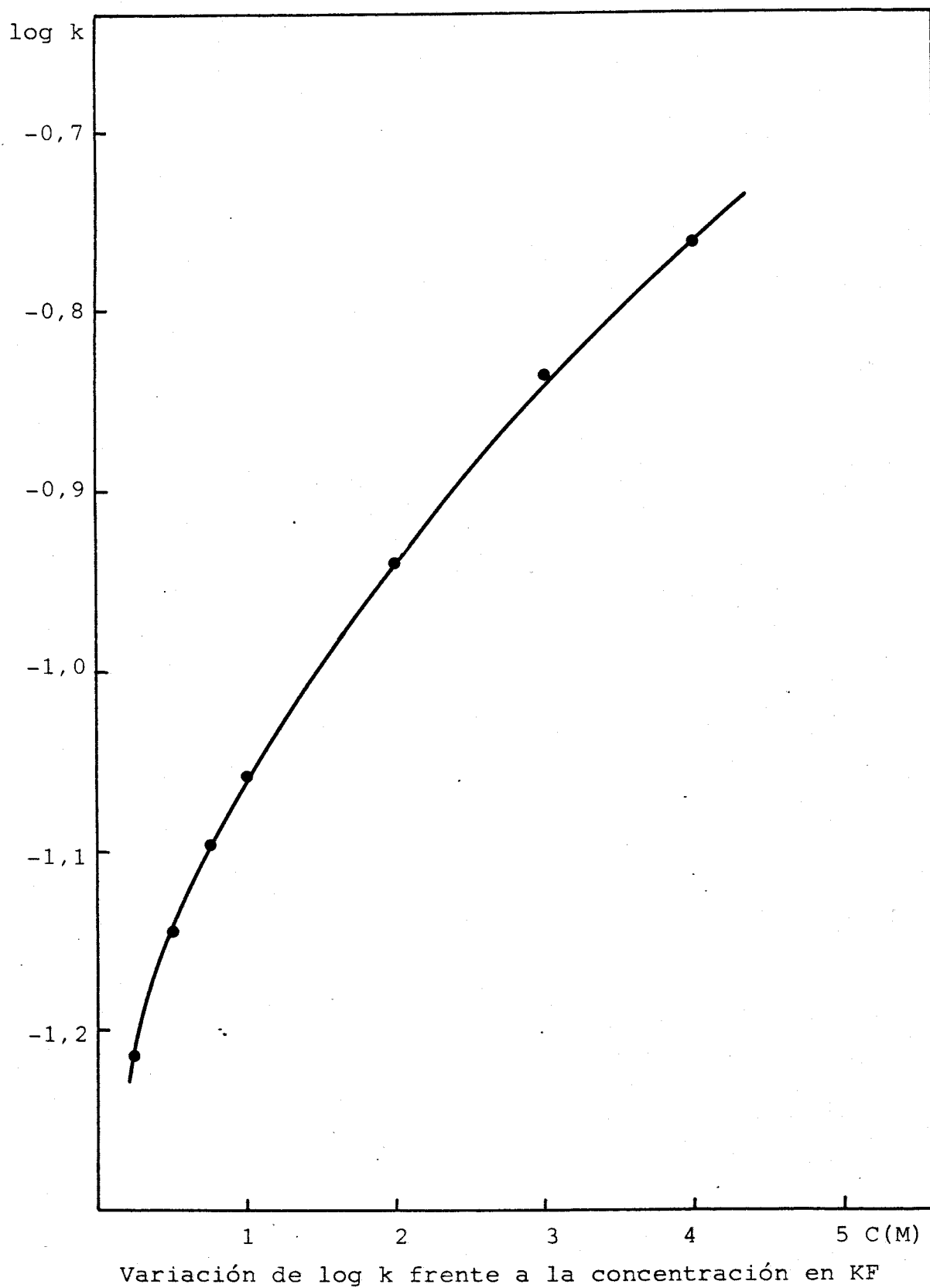


Figura-20

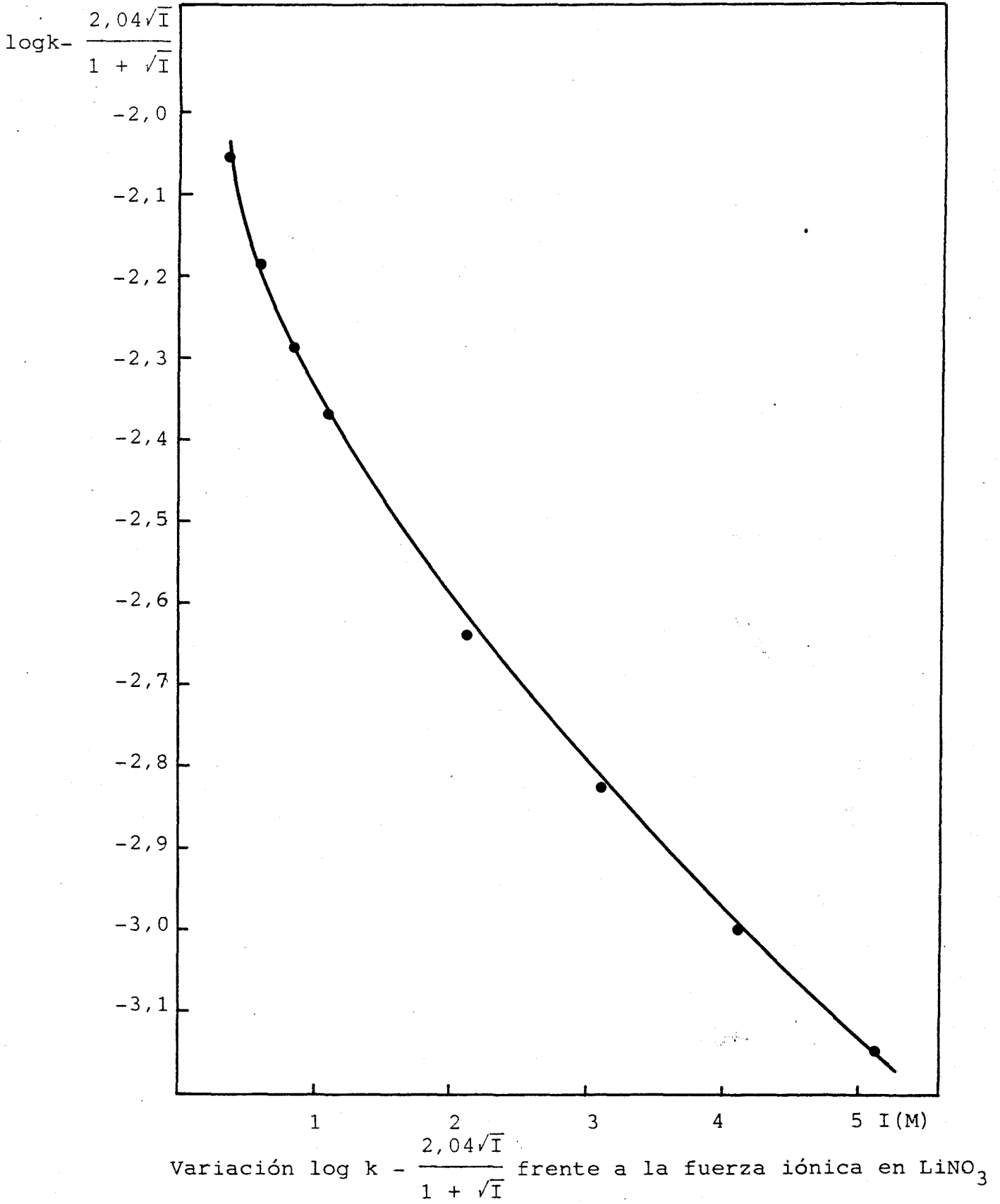


Figura-21

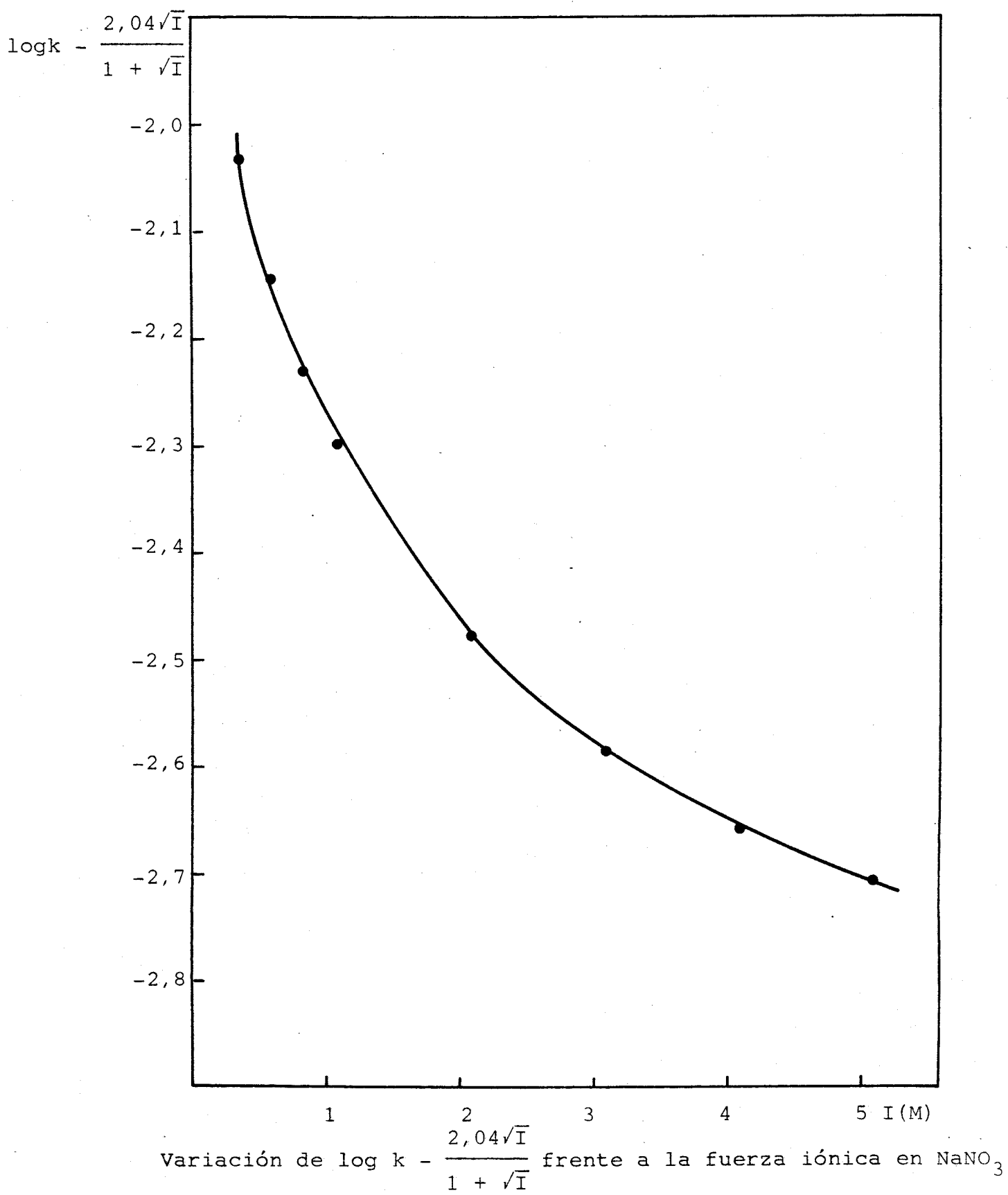


Figura-22

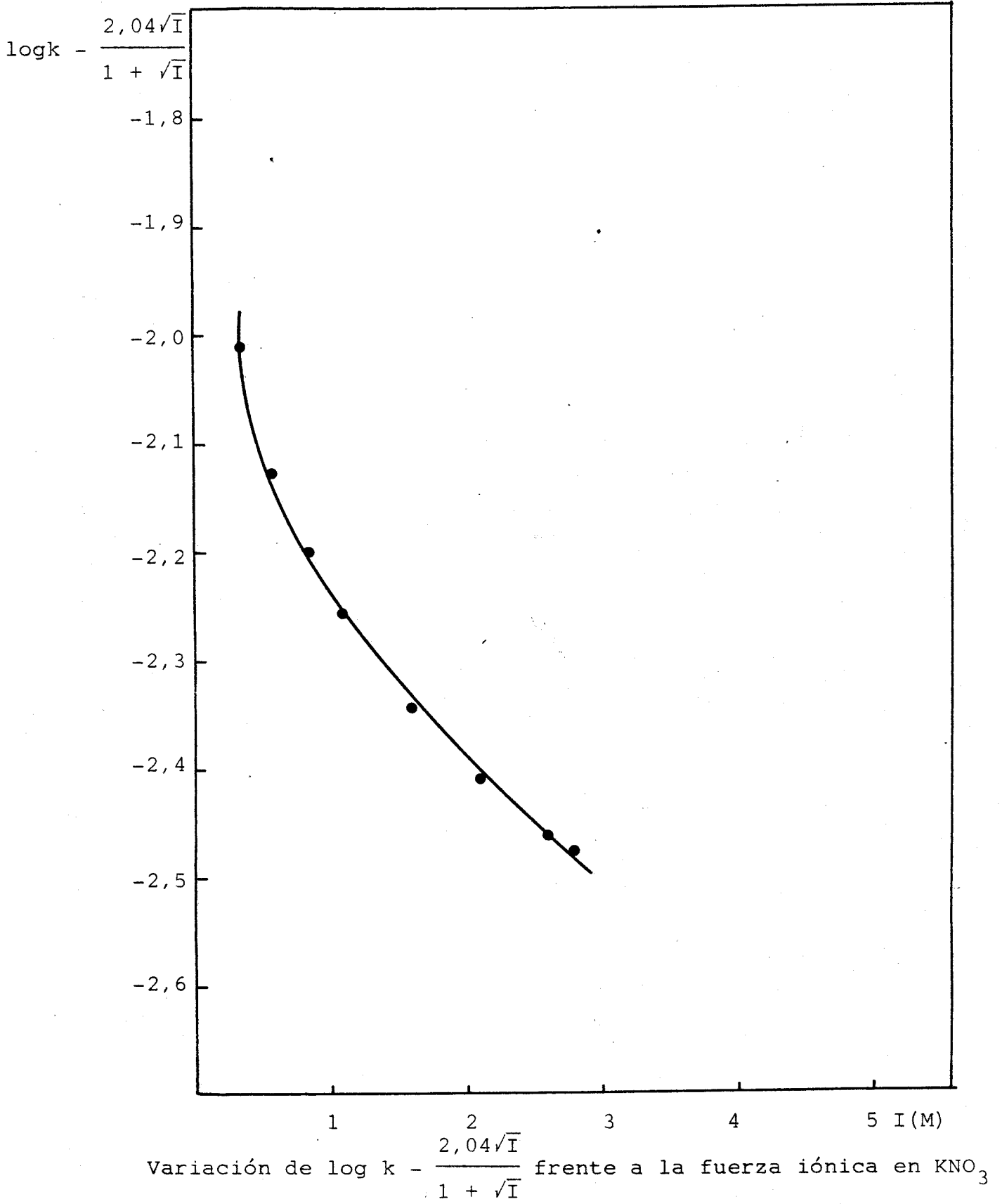


Figura-23

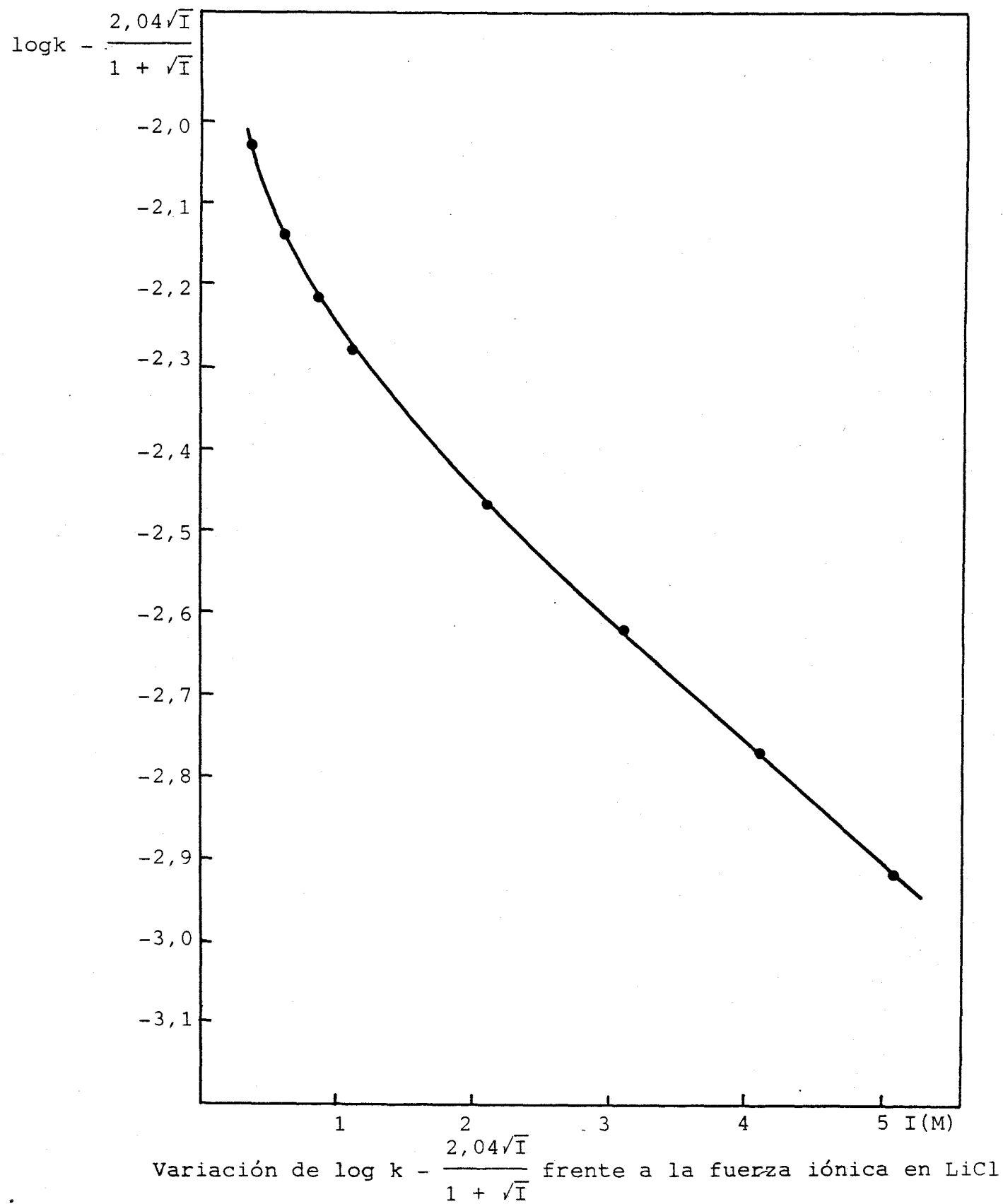


Figura-24

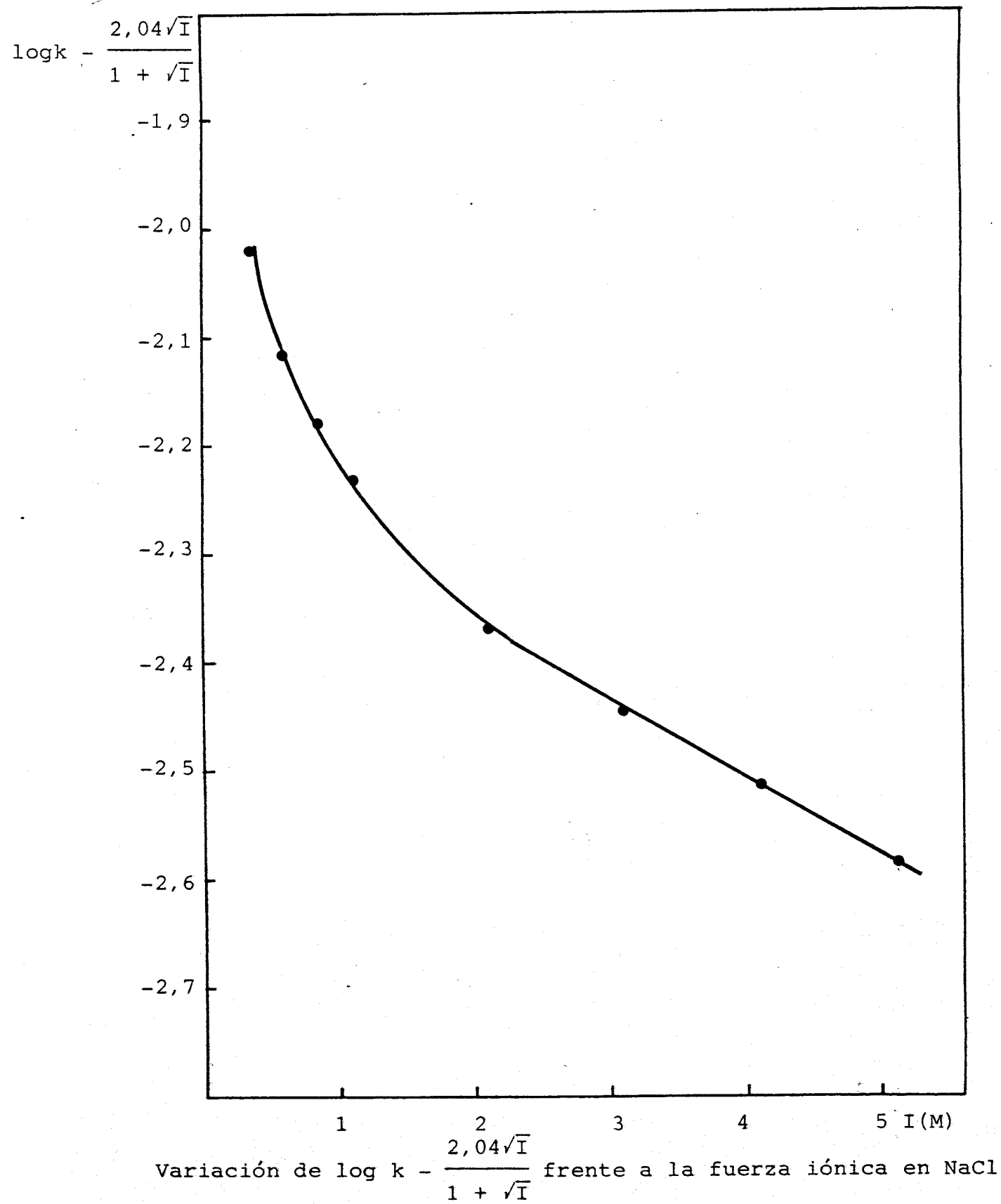


Figura-25

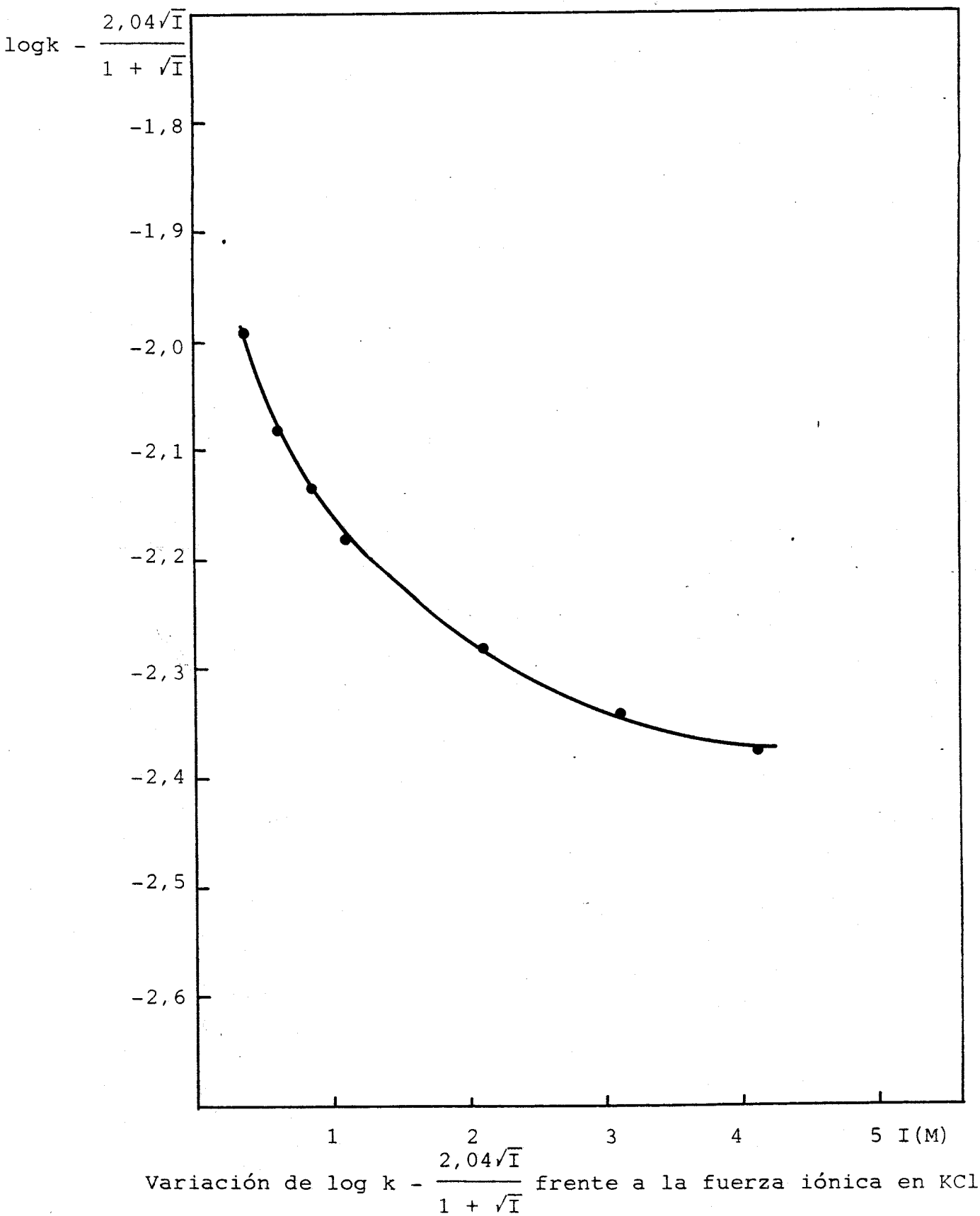


Figura-26

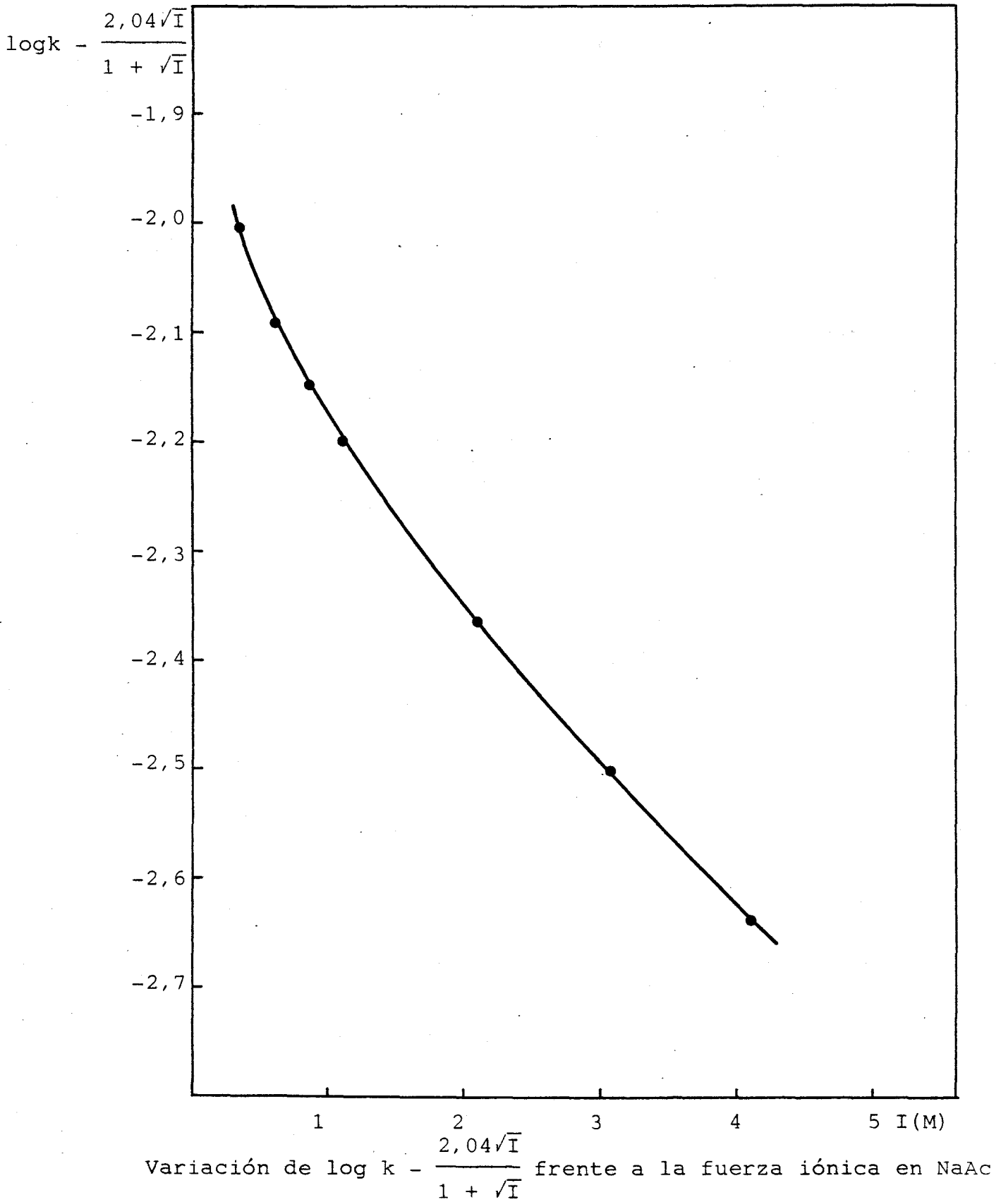


Figura-27

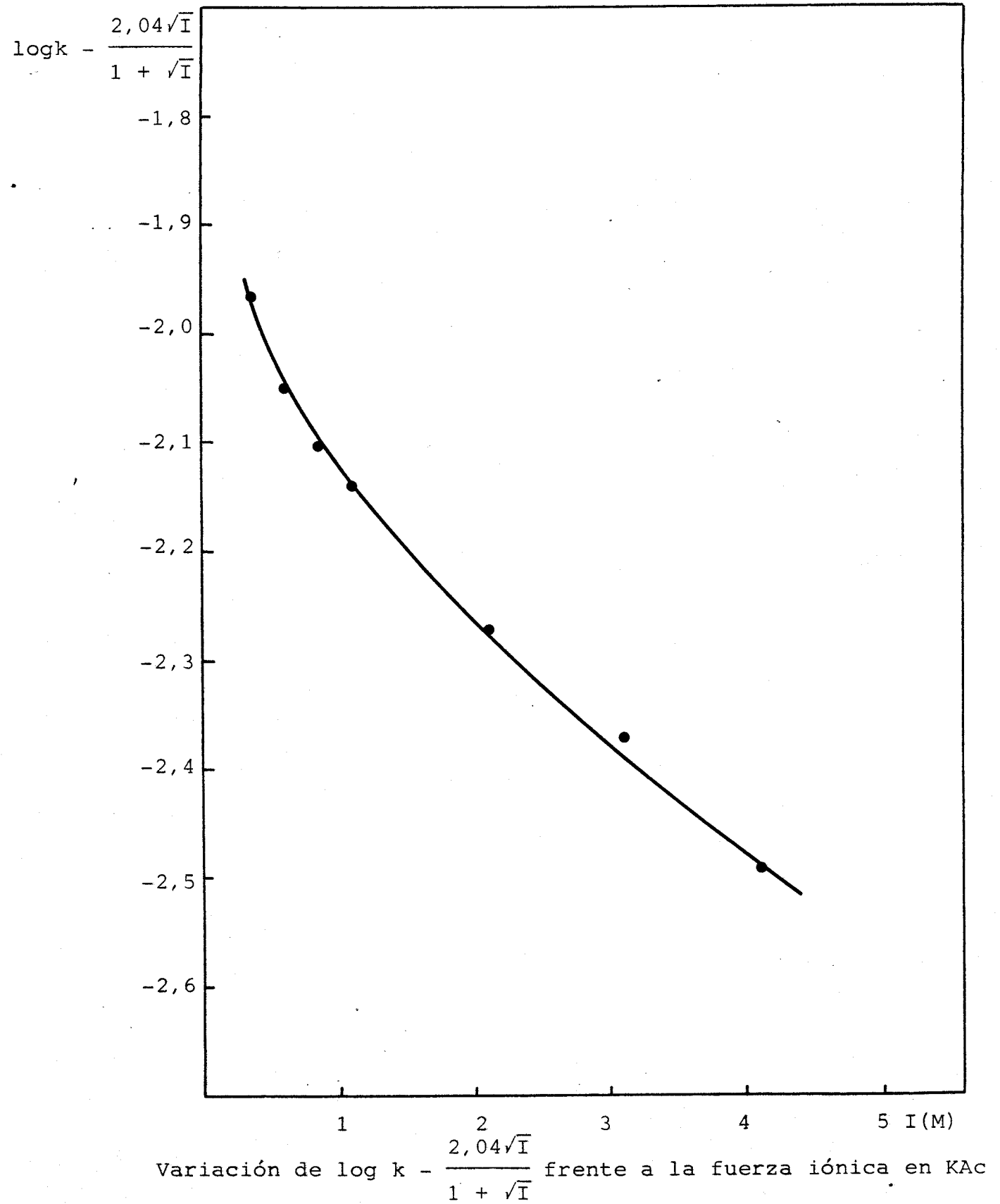


Figura-28

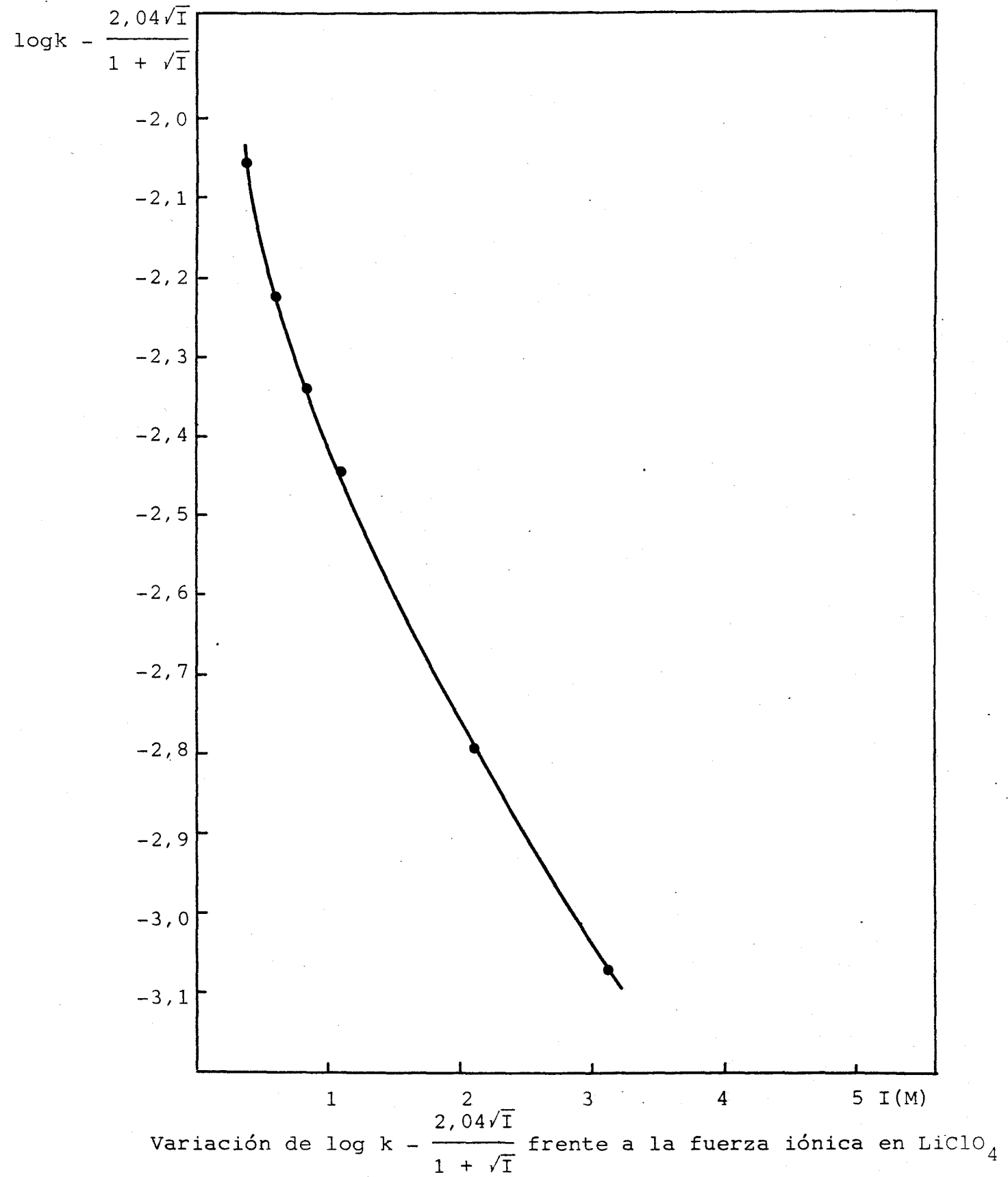


Figura-29

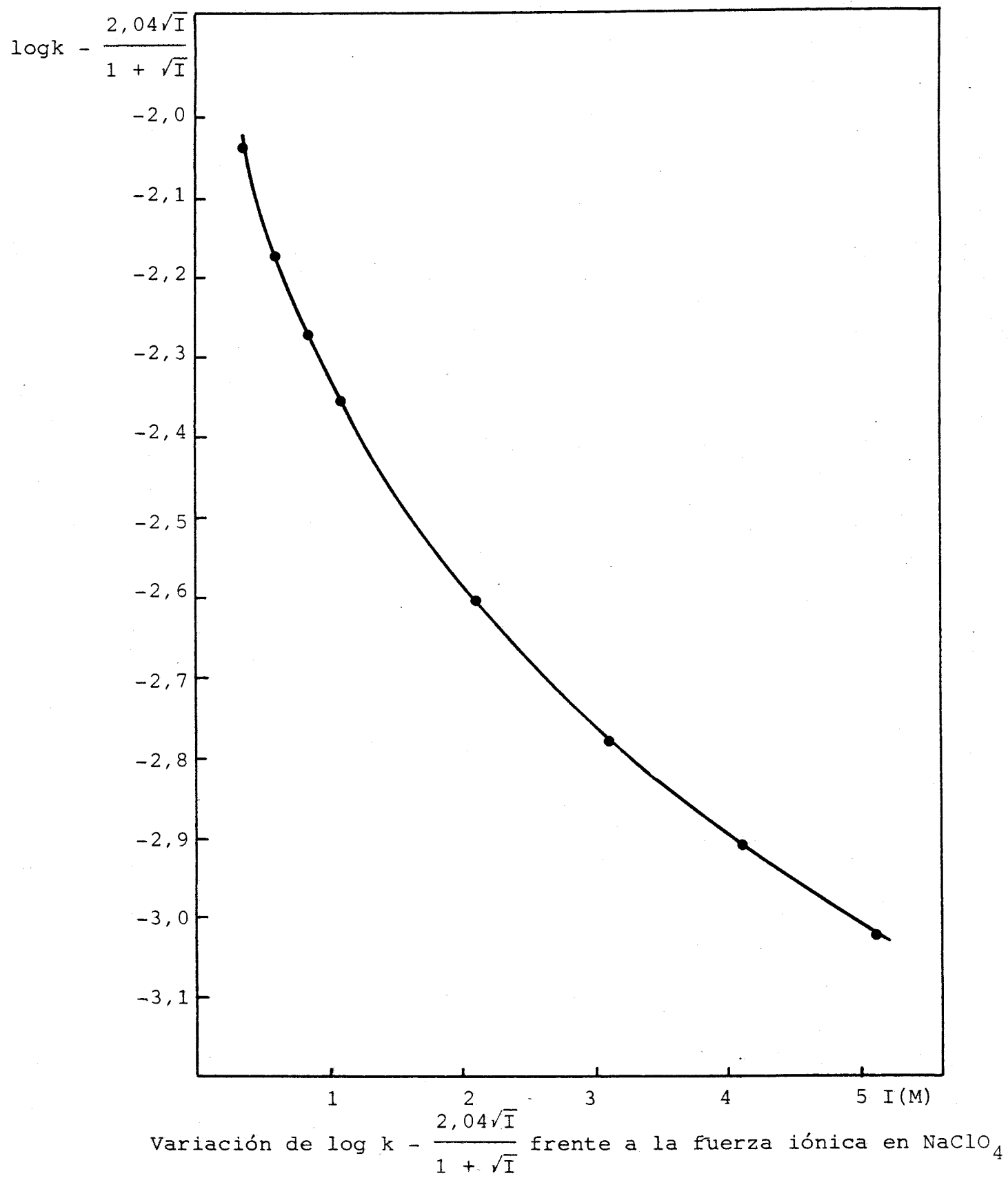


Figura-30

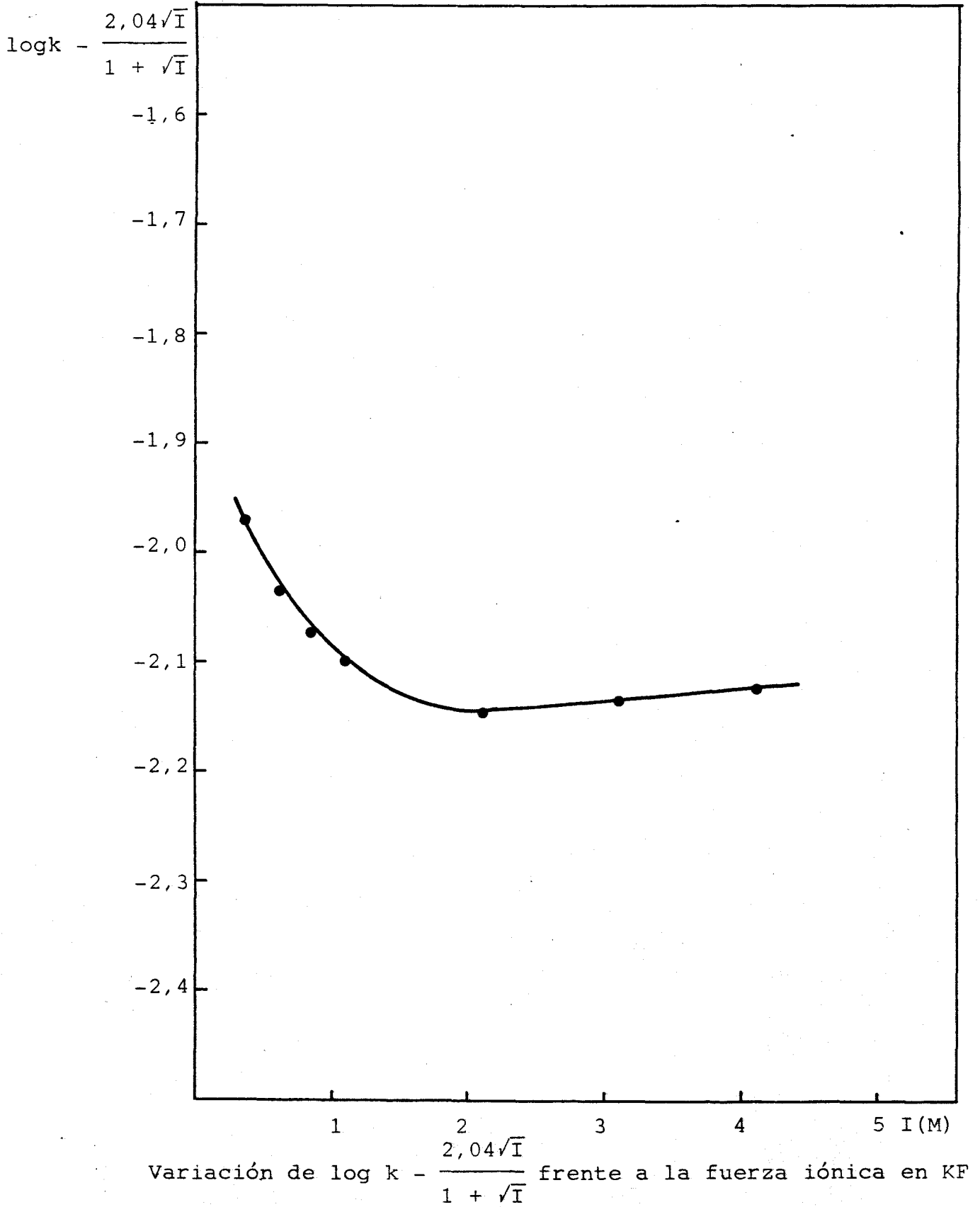


TABLA - XI

Valores de los logaritmos de transferencia totales en LiCl

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25+x)</u>	<u>log $\gamma_{OH^-}(0,25+x)$</u>	<u>log $\gamma_{In^+}(0,25+x)$</u>	<u>log $\gamma_{CA^{3-}}(0,25+x)$</u>
0,50	0,03	-0,1	-0,01	-0,14
0,75	0,04	-0,2	0,10	-0,14
1,00	0,04	-0,3	0,20	-0,14
2,00	0,01	-0,7	0,38	-0,33
3,00	-0,04	-1,1	0,57	-0,49
4,00	-0,13	-1,4	0,72	-0,55
5,00	-0,23	-1,7	----	-----

Valores de los logaritmos de transferencia no coulombianos en LiCl

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25+x)</u>	<u>log $\gamma_{OH^-}(0,25+x)$</u>	<u>log $\gamma_{In^+}(0,25+x)$</u>	<u>log $\gamma_{CA^{3-}}(0,25+x)$</u>
0,50	-0,10	-0,1	0,12	0,15
0,75	-0,18	-0,1	0,32	0,36
1,00	-0,25	-0,2	0,48	0,51
2,00	-0,44	-0,6	0,83	0,68
3,00	-0,58	-1,0	1,11	0,73
4,00	-0,73	-1,2	1,32	0,81
5,00	-0,88	-1,5	----	-----

TABLA - XI (continuación)

Valores de los logaritmos de transferencia totales en NaCl

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log γ_{OH^-}(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{In^{3+}}$(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{CA^{3-}}$(0,25→x)</u>
0,50	0,04	0,0	0,10	0,06
0,75	0,06	-0,1	0,23	0,07
1,00	0,08	-0,1	0,32	0,14
2,00	0,11	-0,2	0,54	0,23
3,00	0,12	-0,2	0,78	0,46
4,00	0,12	-0,4	1,06	0,54
5,00	0,09	-0,4	----	----

Valores de los logaritmos de transferencia no coulombianos en NaCl

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log γ_{OH^-}(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{In^{3+}}$(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{CA^{3-}}$(0,25→x)</u>
0,50	-0,09	0,0	0,23	0,35
0,75	-0,16	0,0	0,45	0,58
1,00	-0,21	0,0	0,60	0,78
2,00	-0,34	-0,1	0,99	1,24
3,00	-0,42	-0,1	1,32	1,68
4,00	-0,49	-0,2	1,67	1,91
5,00	-0,56	-0,2	----	----

TABLA - XI (Continuación)

Valores de los logaritmos de transferencia totales en KCl

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{OH^-}(0,25→x)$</u>	<u>log $\gamma_{In^-}(0,25→x)$</u>	<u>log $\gamma_{CA^{3-}}(0,25→x)$</u>
0,50	0,05	0,0	0,16	0,11
0,75	0,08	0,1	0,29	0,31
1,00	0,10	0,1	0,35	0,35
2,00	0,16	0,1	0,57	0,51
3,00	0,19	0,2	0,96	0,97
4,00	0,22	0,1	1,18	1,06

Valores de los logaritmos de transferencia no coulombianos en KCl

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{OH^-}(0,25→x)$</u>	<u>log $\gamma_{In^-}(0,25→x)$</u>	<u>log $\gamma_{CA^{3-}}(0,25→x)$</u>
0,50	-0,09	0,0	0,29	0,40
0,75	-0,14	0,1	0,51	0,80
1,00	-0,19	0,2	0,63	0,99
2,00	-0,29	0,2	1,02	1,52
3,00	-0,35	0,3	1,50	2,18
4,00	-0,39	0,3	1,79	2,43

TABLA -XI(Continuación)

Valores de los logaritmos de transferencia totales en NaClO_4

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log γ_{OH^-}(0,25→x)</u>	<u>log γ_{In^-}(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{\text{CA}^{3-}}$(0,25→x)</u>
0,50	0,00	-0,1	0,01	-0,09
0,75	-0,01	-0,2	0,04	-0,15
1,00	-0,03	-0,3	0,13	-0,14
2,00	-0,12	-0,4	0,19	-0,09
3,00	-0,20	-0,5	0,34	0,04
4,00	-0,26	-0,7	0,50	0,06
5,00	-0,33	-0,8	----	----

Valores de los logaritmos de transferencia no coulombianos en NaClO_4

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log γ_{OH^-}(0,25→x)</u>	<u>log γ_{In^-}(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{\text{CA}^{3-}}$(0,25→x)</u>
0,50	-0,13	-0,1	0,15	0,20
0,75	-0,23	-0,1	0,26	0,35
1,00	-0,31	-0,2	0,41	0,50
2,00	-0,57	-0,3	0,64	0,92
3,00	-0,74	-0,4	0,88	1,26
4,00	-0,87	-0,5	1,12	1,43
5,00	-0,99	-0,6	----	----

TABLA - XI(Continuación)

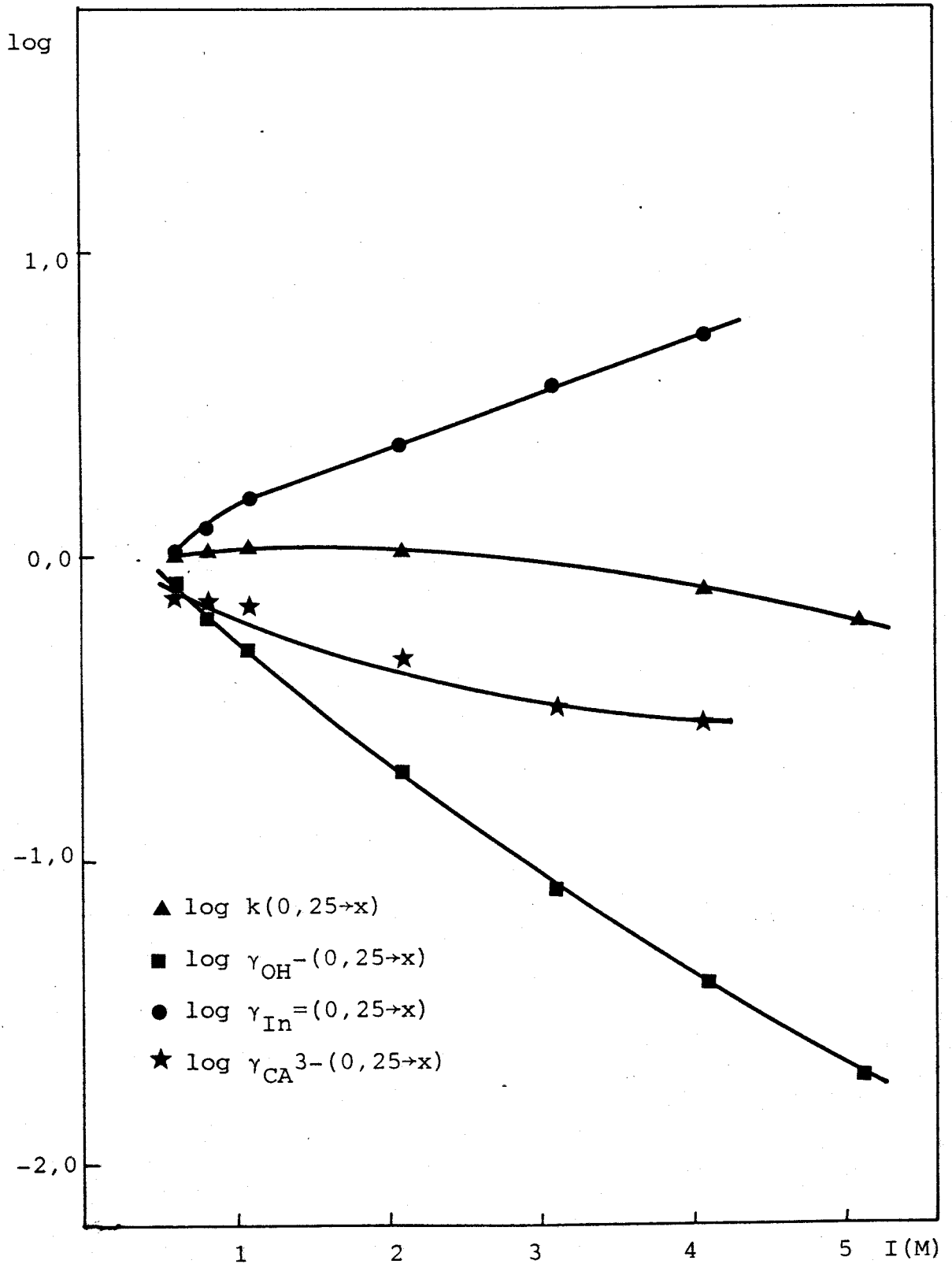
Valores de los logaritmos de transferencia totales en LiClO_4

<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log γ_{OH^-}(0,25→x)</u>	<u>log γ_{In^-}(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{\text{CA}^{3-}}$(0,25→x)</u>
0,50	-0,02	-0,2	-0,12	-0,30
0,75	-0,06	-0,4	-0,06	-0,40
1,00	-0,10	-0,5	-0,03	-0,43
2,00	-0,28	-1,0	0,00	-0,72
3,00	-0,47	-1,6	0,07	-1,06

Valores de los logaritmos de transferencia no coulombianos en LiClO_4

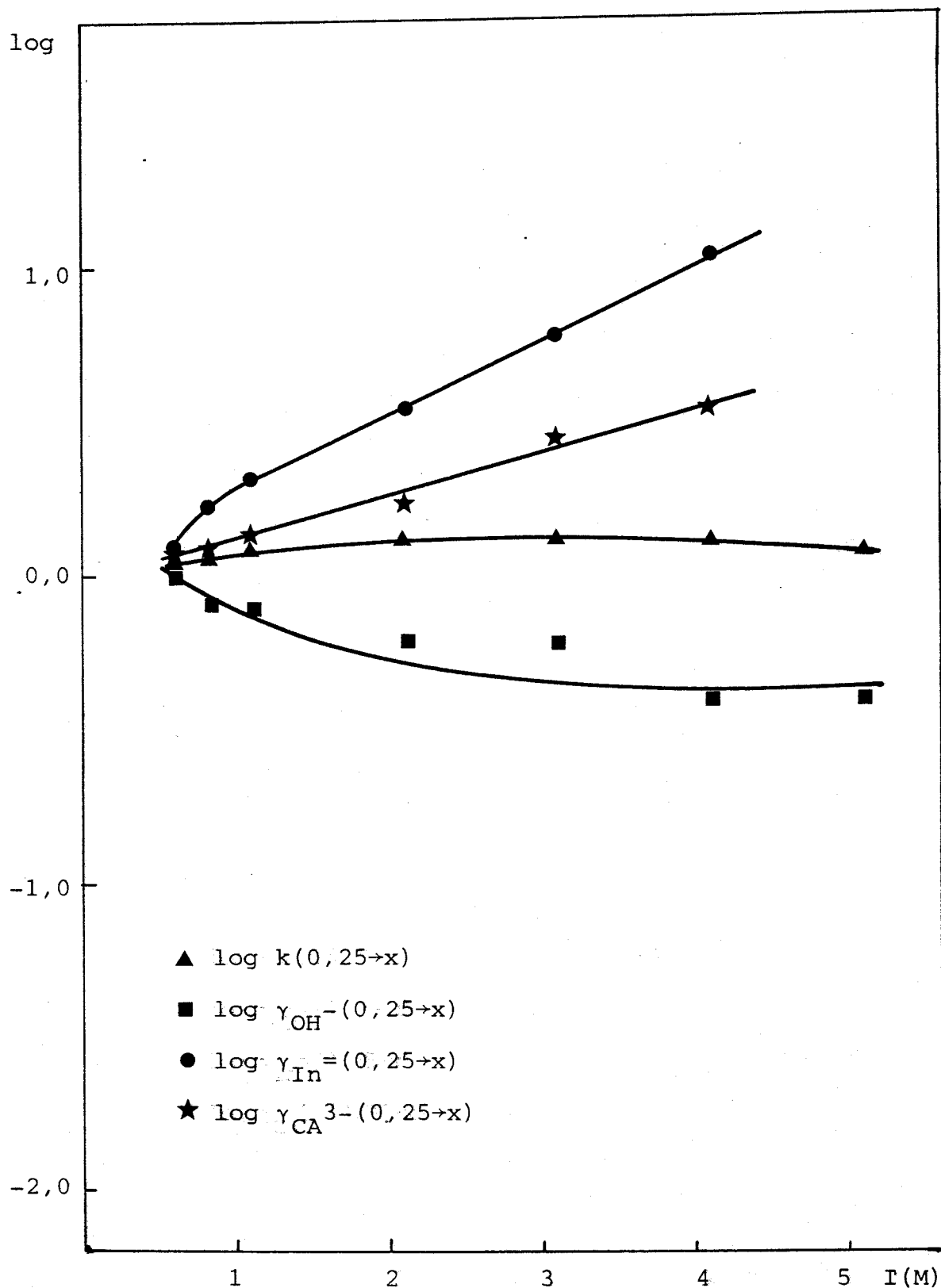
<u>x(M)</u>	<u>log k(0,25→x)</u>	<u>log γ_{OH^-}(0,25→x)</u>	<u>log γ_{In^-}(0,25→x)</u>	<u>log $\gamma_{\text{CA}^{3-}}$(0,25→x)</u>
0,50	-0,16	-0,2	0,01	0,01
0,75	-0,28	-0,3	0,16	0,10
1,00	-0,38	-0,4	0,25	0,21
2,00	-0,73	-0,9	0,45	0,28
3,00	1,02	-1,5	0,61	0,16

Figura-31



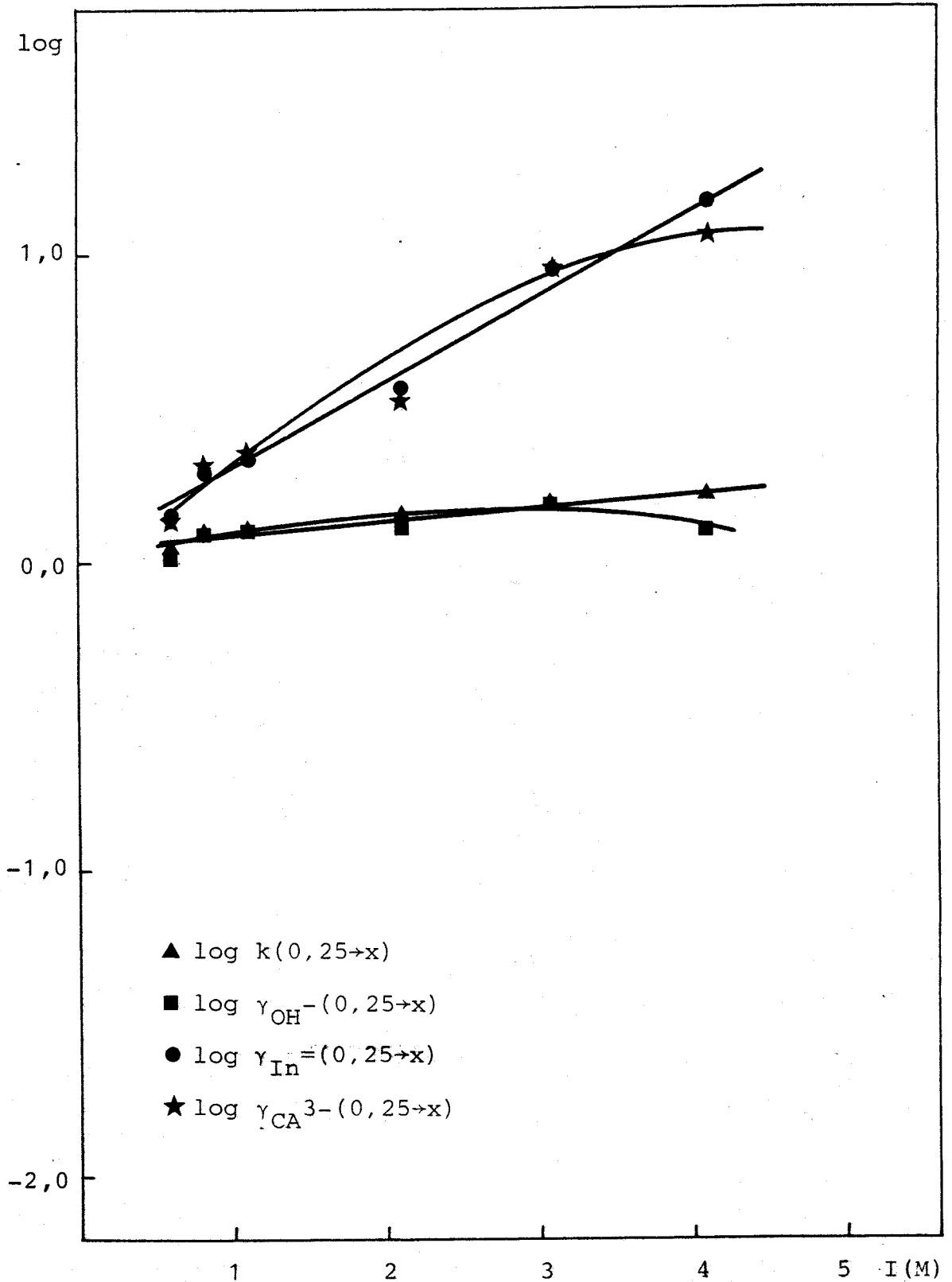
Variaciones de los logaritmos de transferencia totales en LiCl

Figura-32



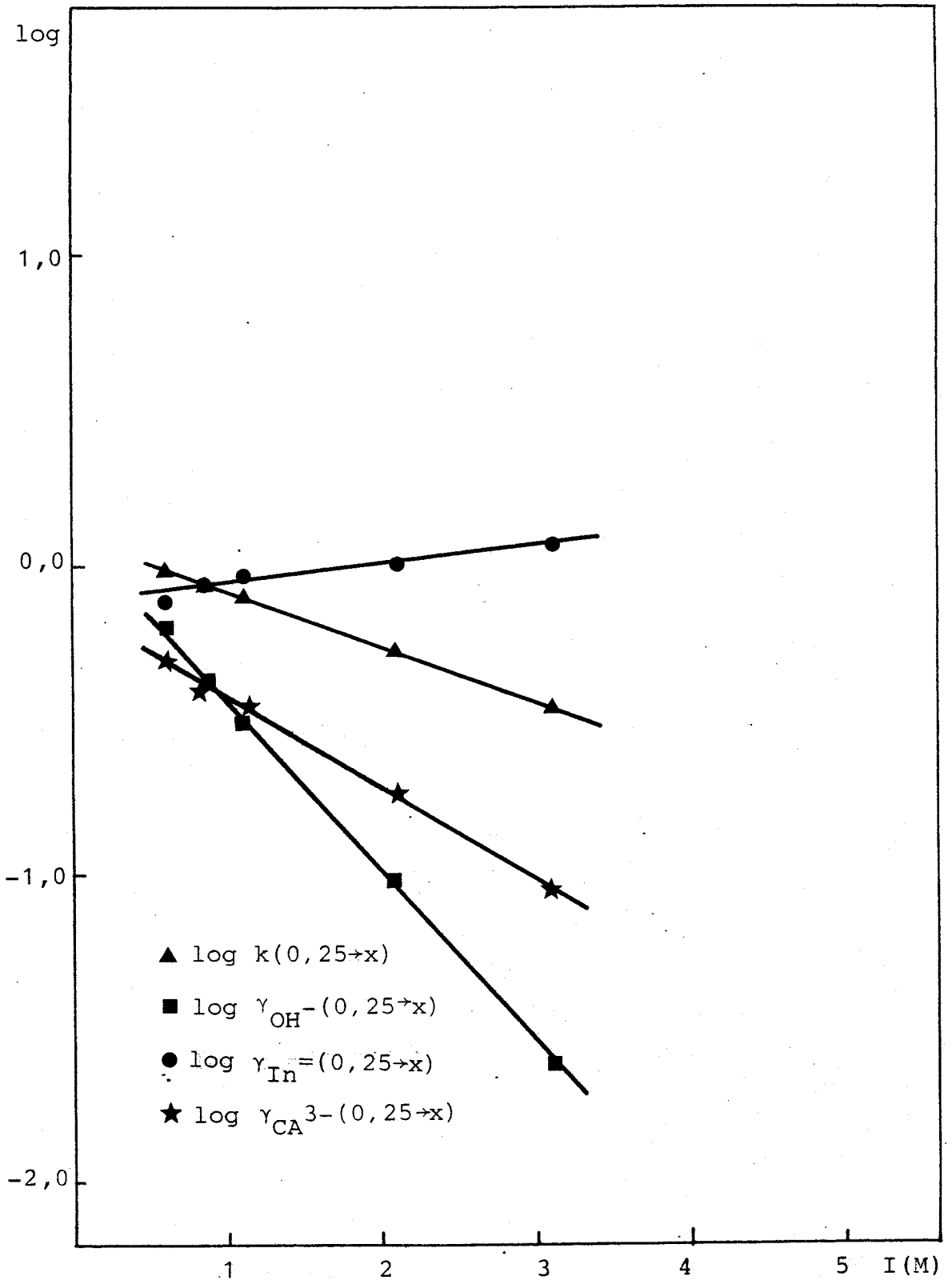
Variaciones de los logaritmos de transferencia totales en NaCl

Figura-33



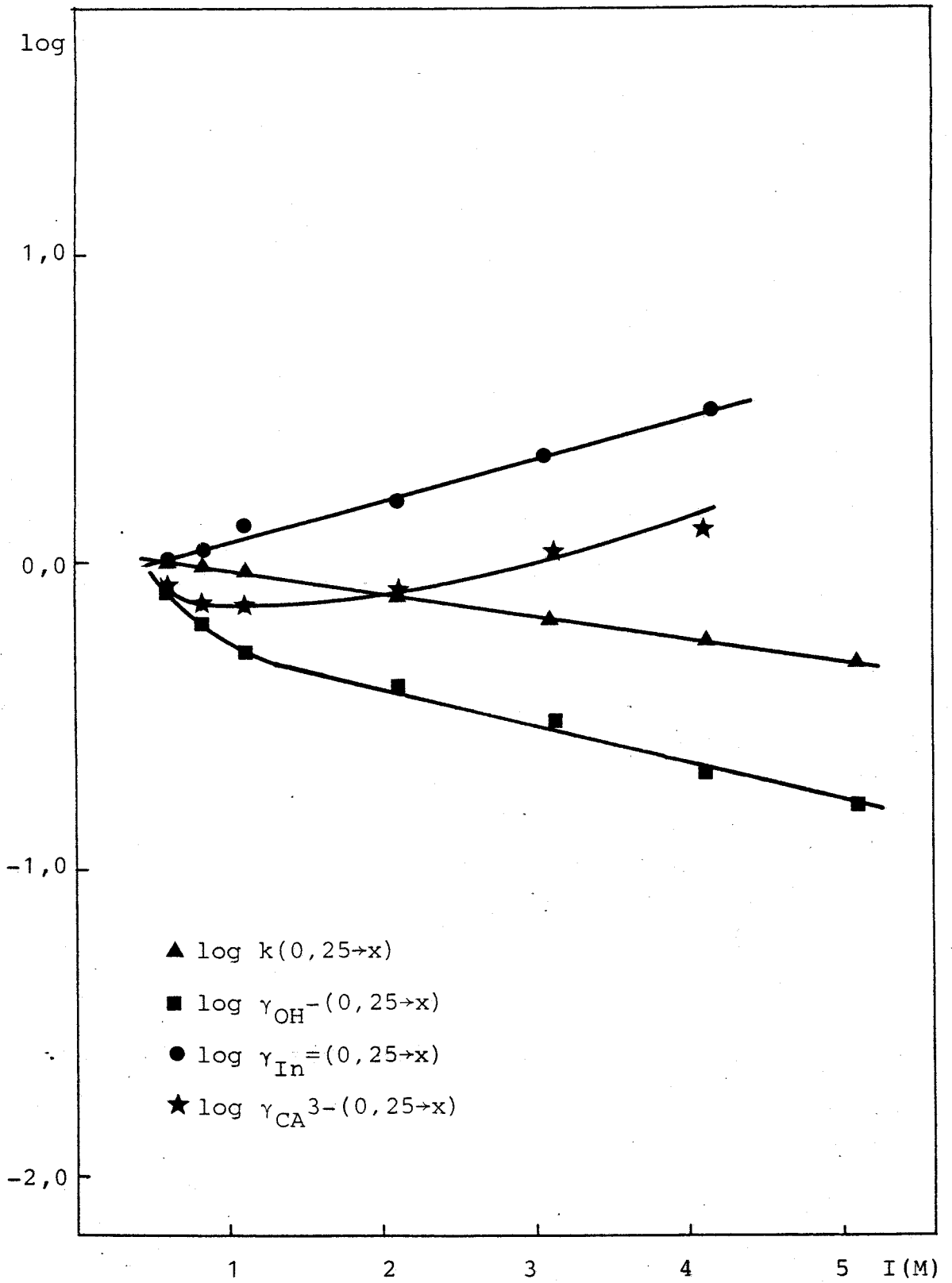
Variaciones de los logaritmos de transferencia totales en KCl

Figura-34



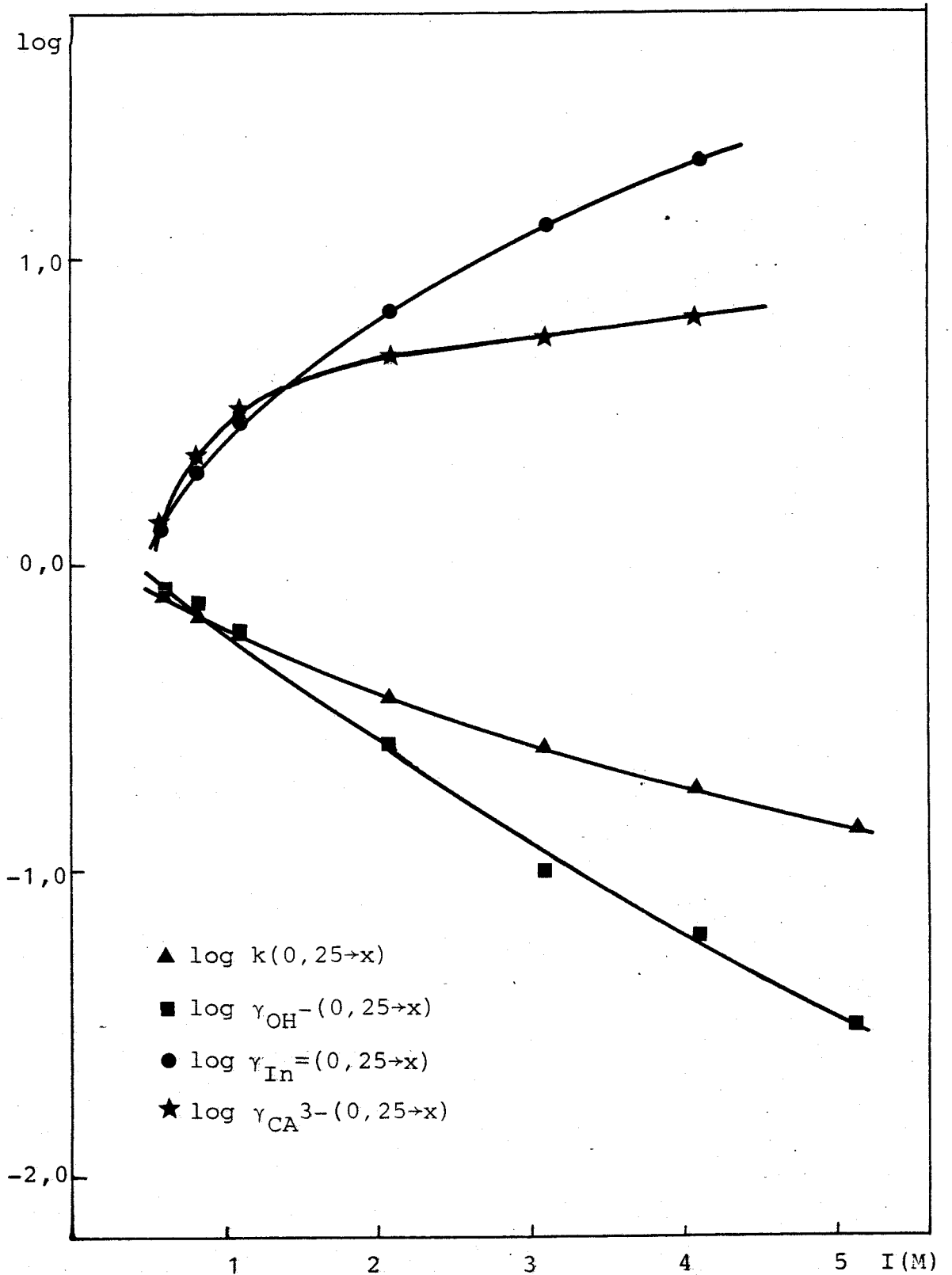
Variaciones de los logaritmos de transferencia totales en $LiClO_4$

Figura-35



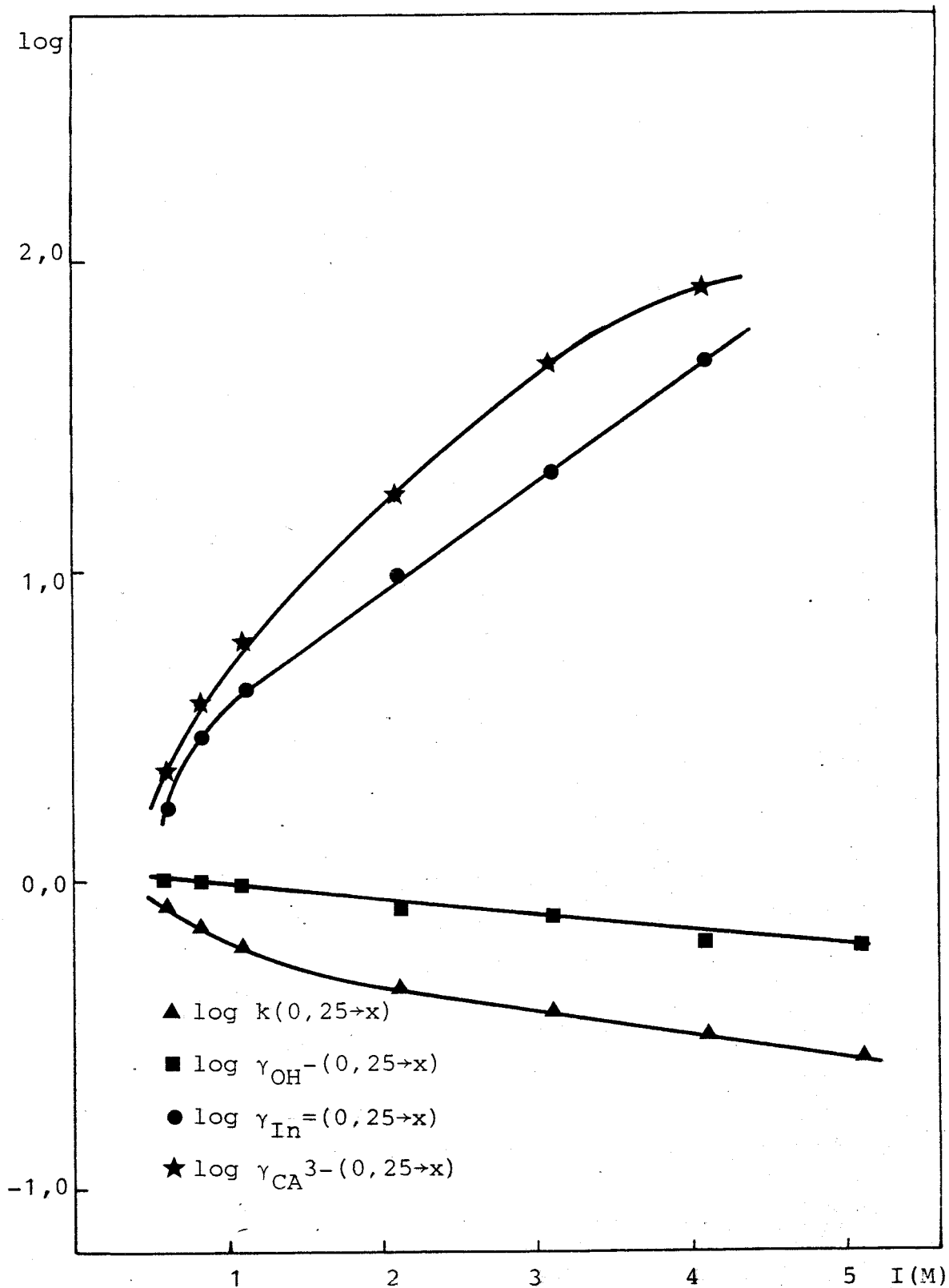
Variaciones de los logaritmos de transferencia totales
en $NaClO_4$

Figura-36



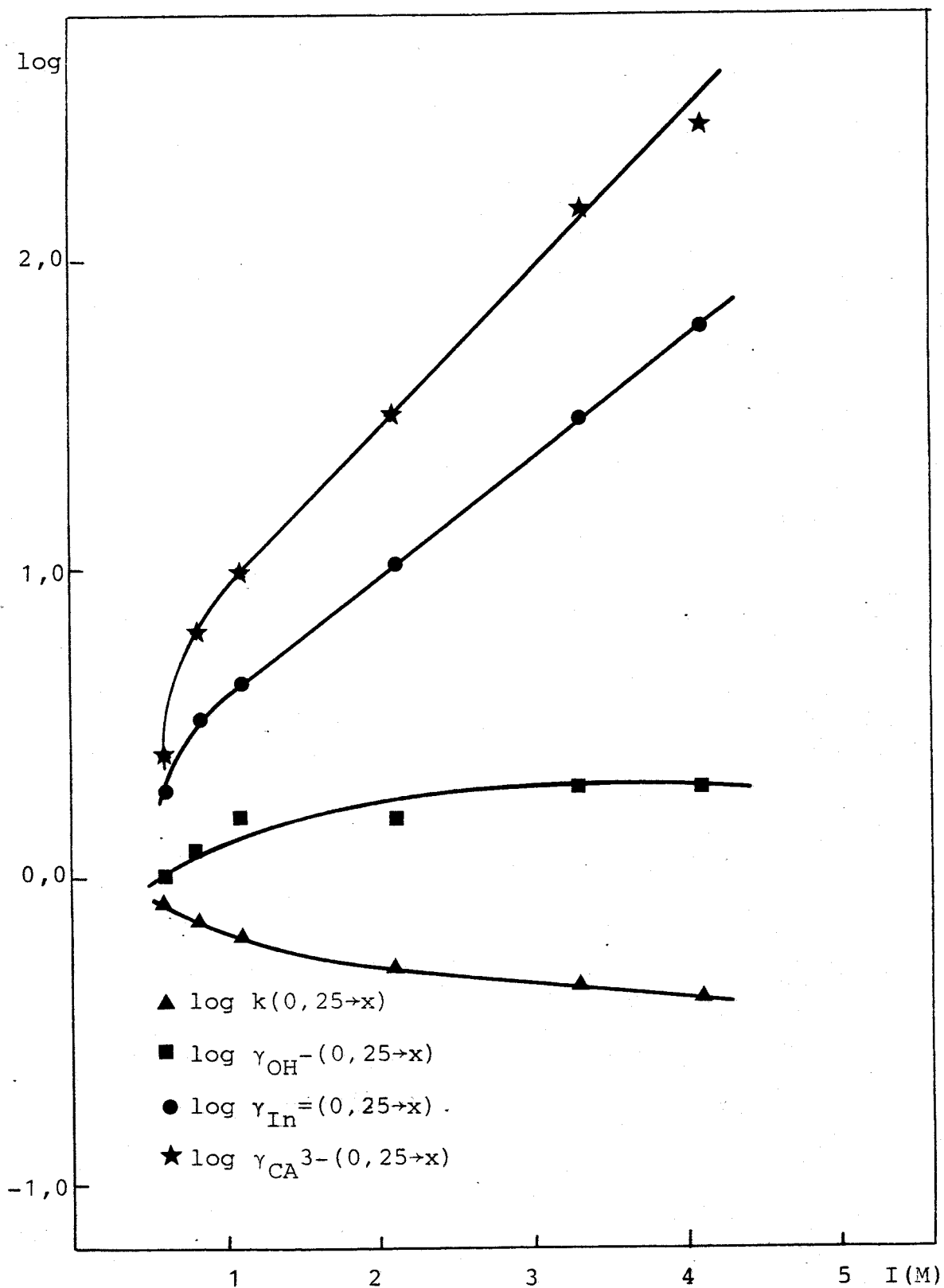
Variaciones de los logaritmos de transferencia no coulombianos en LiCl

Figura-37



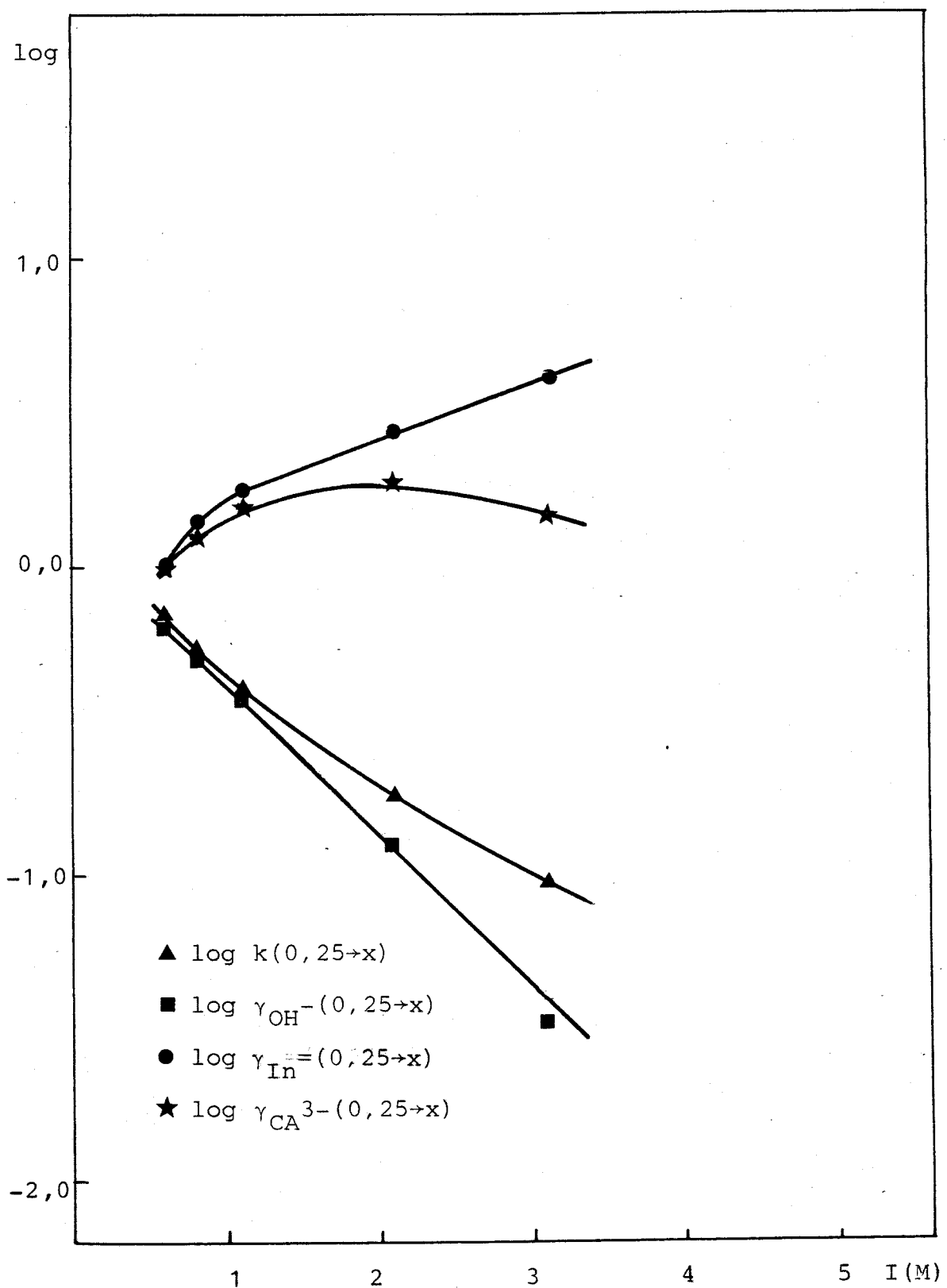
Variaciones de los logaritmos de transferencia no coulombianos en NaCl

Figura-38



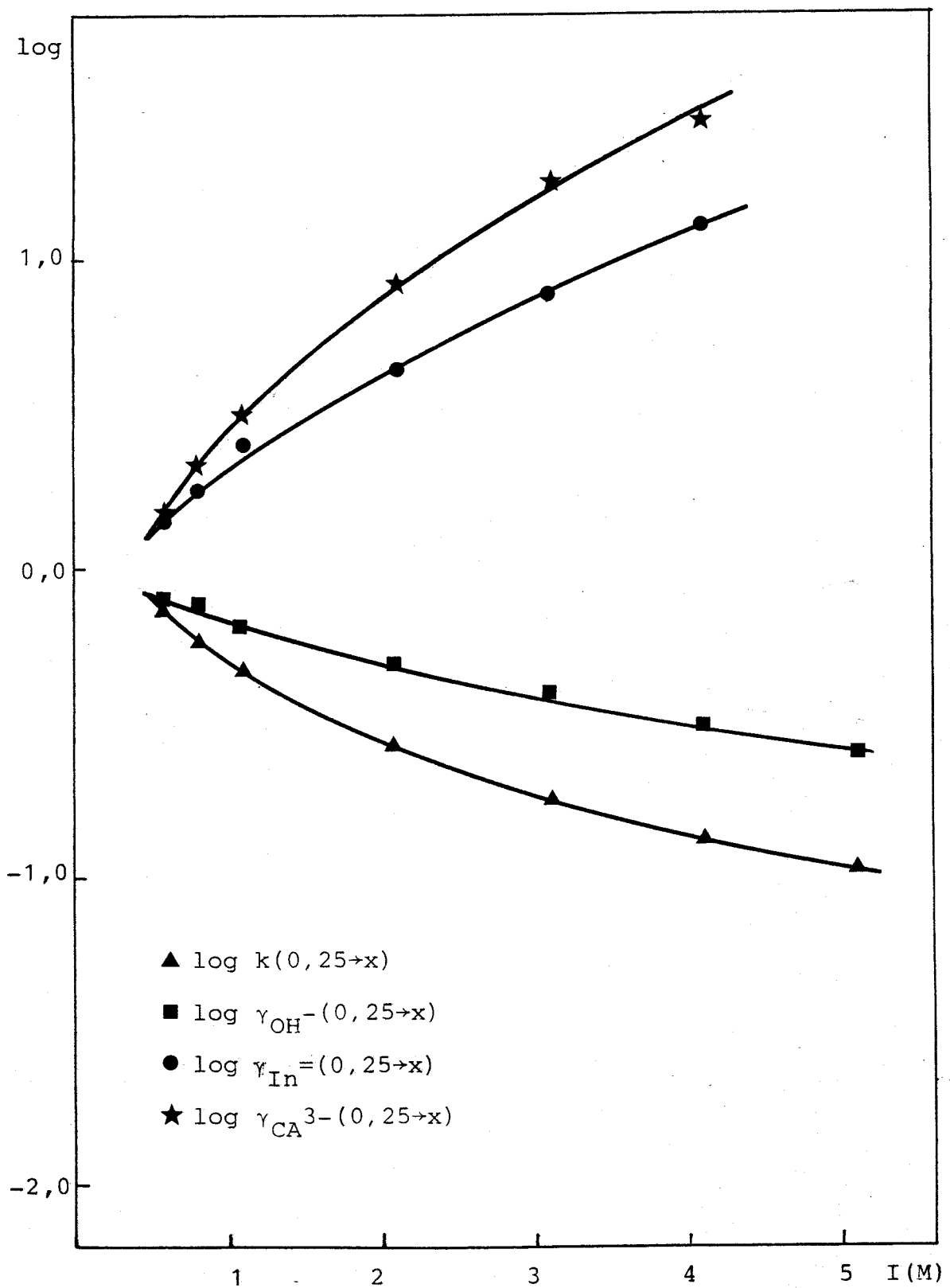
Variaciones de los logaritmos de transferencia no coulombianos en KCl

Figura-39



Variaciones de los logaritmos de transferencia no coulombianos en $LiClO_4$

Figura-40



Variaciones de los logaritmos de transferencia no coulombianos en $NaClO_4$

5.- CONCLUSIONES

1.- Se ha estudiado la influencia de una serie de sales en la hidrólisis alcalina del azul de bromofenol, observándose que existe un efecto cinético salino, esto es, que la velocidad de reacción depende de la concentración, y que dicho efecto salino es específico, esto es, a igualdad de concentración, el valor de la constante de velocidad depende de la naturaleza de la sal presente en el medio.

2.- Se observa, que los efectos salinos son negativos en la mayoría de las sales ensayadas (LiNO_3 ,

$\text{NaNO}_3, \text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{NaAc}, \text{KAc}, \text{LiClO}_4, \text{NaClO}_4$). Únicamente las sales de potasio a excepción del acetato, dan lugar a un efecto salino positivo.

3.- Se encuentra, que las representaciones de logaritmo de las constantes de velocidad frente a la concentración salina del medio, son curvas, características para cada sal. Dichas curvas presentan, en su mayoría, un máximo cuya posición depende de la naturaleza de la sal.

4.- Se observa, que las representaciones gráficas de logaritmo de las constantes de velocidad corregidas de las interacciones coulombianas entre los reactivos y el complejo activado y los fondos frente a la fuerza iónica, es esencialmente la misma y además estas curvas son decrecientes con la fuerza iónica, esto es, que los factores no electrostáticos ejercen un efecto negativo sobre la reactividad.

5.- De la representación gráfica de los coeficientes de actividad "totales" de los participantes en la reacción frente a la fuerza iónica, se observa que en todos los casos, a excepción del cloruro potásico, los coeficientes de actividad siguen la secuencia:

$$\gamma_{\text{In}^-} > \gamma_{\text{CA}^{3-}} > \gamma_{\text{OH}^-}$$

En donde la posición relativa de los dos primeros participantes es la esperada teniendo en cuenta sus cargas. Mientras que la situación, que se da en el coeficiente de actividad del OH^- es anormal, por lo que debe admitirse que en el caso

de este ión los factores no electrostáticos deben ejercer un marcado efecto estabilizador.

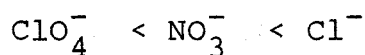
6.- De la representación gráfica de los coeficientes de actividad "no coulombianos" de los participantes frente a la fuerza iónica, se puede concluir que:

A.- Un efecto electrostático que estabiliza a todos los participantes, pero más al complejo activado que a los reactivos resultando de ello un aumento de la velocidad de reacción al crecer la concentración de la sal.

B.- Un efecto de "salting-out" derivado de la eliminación de agua del medio por parte de los electrolitos de fondo que daría lugar a un crecimiento de los factores de actividad de todos los participantes, tanto más marcado cuanto mayor sea la hidratación de los fondos.

C.- Una hidrólisis local que daría lugar a una disminución de los coeficientes de actividad de todos los participantes, y que sería tanto más marcada cuanto mayor fuese la hidratación del catión del electrolito de fondo, -- efecto éste mucho más acentuado en el caso del OH^- .

7.- Se encuentra además un efecto específico de aniones, observándose diferencias en las constantes de velocidad que siguen la secuencia,



que está de acuerdo con los calores de hidratación de estos iones.

6.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Dobarganes Garcia, E., Tesis, Sevilla, (1977).
- (2) Perez Tejada, P., Tesis, Sevilla, (1982).
- (3) Maraver Puig, J., Tesina, Sevilla, (1978).
- (4) Bidle, H.C. y Porter, C.W., J.Am.Chem.Soc., 37, 1571, (1915).
- (5) Thiel, A., Monatsh, 54, 1008, (1929).
- (6) Lund, H., J.Chem.Soc., 1844, (1930).
- (7) Panepinto, F.W. y Kilpatrick, M., J.Am.Chem.Soc., 59, 1871, (1937).

- (8) Amis, E.S. y La Mer, V.K., J.Am.Chem.Soc., 61, 905, (1939).
- (9) Hochberg, S. y La Mer, V.K., J.Am.Chem.Soc., 63, 3110, (1941).
- (10) Sager, E.S., Maryott, A.A. y Schooley, M.R., J.Am.Chem.Soc., 70, 732, (1948).
- (11) Amis, E.S. y Overman, R.T., J.Am.Chem.Soc., 66, 941, (1944).
- (12) Amis, E.S. y La Mer, V.K., Science, 90, 90, (1939).
- (13) Amis, E.S. y Price, J.B., J.Phys.Chem., 47, 338, (1943).
- (14) Brønsted, J.N., J.Am.Chem.Soc., 44, 877, (1922).
- (15) Olson, A.R. y Simonson, T.R., J.Chem.Phys., 17, 1167, (1949).
- (16) Rudra, L. y Das, M.N., J.Chem.Soc., A, 630, (1967).
- (17) Howells, W.J., J.Chem.Soc., 463, (1939).
- (18) Corsais, G. y Morris, M., J.Electrochem.Soc., 108, 689, (1961).
- (19) Indelli, A., Nolan, G. y Amis, E.S., J.Am.Chem.Soc., 82, 3237, (1960).
- (20) Indelli, A., J.Phys.Chem., 65, 972, (1961).
- (21) Indelli, A., Trans.Far.Soc., 1827, (1963).
- (22) Indelli, A., Ann.Chim.(Italy), 48, 332, (1958).
- (23) Indelli, A. y Prue, J.E., J.Chem.Soc., 107, (1959).
- (24) Rudra, L. y Das, M.N., Indian J.Chem., 6, 718, (1968).
- (25) Long, F.A. y McDevit, W.F., Chem.Rev., 51, 119, (1952)
- (26) Olson, A.R. y Simonson, T.R., J.Chem.Phys., 17, 348, (1949).

- (27) Basu, M.K. y Das, M.N., J.Chem.Soc., A, 169, (1967).
- (28) La Mer, V.K. y Kamner, M.E., J.Am.Chem.Soc., 57, 2662, (1935).
- (29) Amis, E.S. y Cook, S.E., J.Am.Chem.Soc., 63, 2621, (1941).
- (30) Amis, E.S., Anal.Chem., 27, 1672, (1955).
- (31) Pouchert, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Co. INC, (1975), pag. 1272.
- (32) Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber - Co., (1972-73), pag. F-11 y F-36.
- (33) Jones, G. y Dole, M., J.Am.Chem.Soc., 51, 2950, (1929)
- (34) Stokes, R.H. y Mills, R., Viscosity of electrolytes and related properties, Pergamón Press, (1965), pag. 37.
- (35) Einstein, Ann.Phys.Lpz., 19, 289, (1906), 34, 591, (1911).
- (36) Sørensen, S.P.L., Biochem.Z., 21, 131, 201, (1909).
- (37) Henderson, P., Physik.Chem., 59, 118, (1907), 63, 325, (1908).
- (38) Planck, M., Ann.Physik., (3) 39, 161, (1890), 40, 561, (1890).
- (39) Robison, R.A. y Stokes, R.H., Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications, (1959), pag. 465.
- (40) Ssokolof, S.I. y Passyusky, A.H., Z.Physik.Chem., A 160, 366, (1932).
- (41) Garcia Santana, A., Tesis, Sevilla, (1975).
- (42) Laidler, K.J., Chemical Kinetics, Mac Graw Hill, (1968).

- (43) Dung, M.H. y Kozak, J.J., J.Chem.Phys., 76, 984, (1982).
- (44) Bockris, J.O'M. y Reddy, A.K.N., Modern Electrochemistry, Plenum Press, (1970).
- (45) Davies, C.W., Ion Association, Butterworths, (1962).
- (46) Harned, H.S. y Owen, B.B., The Physical Chemistry of -- Electrolytic Solutions, Reinhold, (1958).
- (47) Egorov, V.V. y Starobinets, G.L., Chem. Abstr., 83, 12153d, (1975).
- (48) Kilpatrick, M., J.Am.Chem.Soc., 56, 2048, (1934).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral

de José Hidalgo Toledo
titulada "Efectos salinos en la reacción de la
hidrólisis alcalina del azul de bromofe-
no."

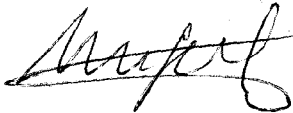
de acuerdo con el artículo 13.º de la Ley de 19.º de Julio de 1977
"Cum laude"

Sevilla 17 de Noviembre 1.982

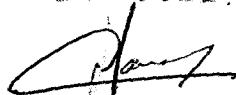
El Vocal,



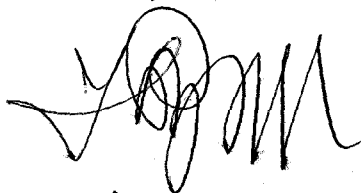
El Vocal,



El Vocal,



El Presidente,



El Secretario,



El Doctorado,

