

Tesis de Posgrado

Determinación del efecto salino del cloruro de potasio en la velocidad de la reacción $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Cl}^-$, mediante un método conductométrico : verificación de la fórmula de Brönsted-Debye-Hückel

Tosi de Puente, Lucía P.

1945

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Tosi de Puente, Lucía P.. (1945). Determinación del efecto salino del cloruro de potasio en la velocidad de la reacción $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Cl}^-$, mediante un método conductométrico : verificación de la fórmula de Brönsted-Debye-Hückel. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0391_TosidePuente.pdf

Cita tipo Chicago:

Tosi de Puente, Lucía P.. "Determinación del efecto salino del cloruro de potasio en la velocidad de la reacción $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Cl}^-$, mediante un método conductométrico : verificación de la fórmula de Brönsted-Debye-Hückel". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0391_TosidePuente.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL de
BUENOS AIRES

FACULTAD de CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

Lucía P. Tosi de Puente

"Determinación del efecto salino del cloruro de potasio en la
velocidad de la reacción



mediante un método conductométrico.

Verificación de la fórmula de Brönsted-Debye-Hückel."

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química

Tesis 391

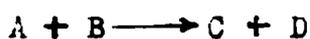
1 9 4 5

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Físicoquímica conjuntamente con Heberto A. Puente y bajo su dirección.

EFFECTO SALINO SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIONES IONICAS

En reacciones entre iones la velocidad específica "k" o "constante" de velocidad varía con las concentraciones iniciales de los reactivos y con la presencia de sales que no participan en el proceso considerado (sales neutras). Este efecto salino es inexplicable con las teorías clásicas de la Físicoquímica.

Para la reacción de segundo orden entre iones que simbólicamente indicaremos con A y B:



el valor de k de la fórmula clásica

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (1)$$

aumenta (efecto salino positivo) o disminuye (efecto salino negativo) según los casos, al aumentar la fuerza iónica μ de la solución.

La expresión de la velocidad en términos de actividades ($v = k \cdot a_A \cdot a_B$) tampoco puede dar cuenta de los efectos salinos positivos y negativos pues prevé en todos los casos una disminución de k al aumentar μ .

En 1922 Brønsted^{1,2} inicia el estudio del efecto salino adoptando la hipótesis de la ionización total de los electrolitos fuertes y las nociones de fugacidad y actividad. Toma en consideración, además, que en numerosos procesos el orden de la reacción no concuerda con el previsto de acuerdo a su ecuación estequiométrica y que, en estos casos se supone que la reacción tiene lugar mediante una "cadena" de reacciones sucesivas. Brønsted supone que ese mecanismo es el de todas las reacciones y que en la reacción $A + B \longrightarrow C + D$ el sistema pasa desde el estado inicial (reactivos A y B) al estado final (productos de la reacción C y D), mediante una serie de estados intermedios ("complejos") que con diferente estabilidad se suceden. La concentración instantánea del complejo de máxima inestabilidad (complejo crítico X) determina la velocidad de la reacción. Mediante un razonamiento ingenioso aunque algo arbitrario, Brønsted llega a la siguiente expresión de v :

$$v = k_0 \cdot c_A \cdot c_B \frac{f_A \cdot f_B}{f_X} = k_0 \cdot c_A \cdot c_B \cdot F^{\ddagger} \quad (2)$$

donde f_A , f_B y f_X representan, respectivamente, los coeficientes de actividad de A, B y X; k_0 es una constante para la reacción, independiente de la composición del sistema y sólo función de la temperatura.

F es el factor cinético de actividad.

Comparando (1) y (2) resulta:

$$k = k_0 F \quad (3)$$

Dada la naturaleza del complejo crítico X (imposibilidad de aislamiento) sólo puede preverse su carga eléctrica que es la suma algebraica de las de A y B.

Para el cálculo de F, Brønsted toma en cuenta que en soluciones diluidas, el coeficiente de actividad de un electrolito depende fundamentalmente de su carga eléctrica y de la concentración iónica total de la solución, medida por μ , y que análoga dependencia puede presumirse para los valores de f de iones que no pueden determinarse experimentalmente de manera absoluta.

Con los valores convencionales de f conocidos en 1922, Brønsted estudia el efecto salino en diversas reacciones entre iones utilizando las fórmulas (1), (2) y (3), llegando a la siguiente conclusión: en soluciones diluidas, k debe aumentar con la fuerza iónica cuando los 2 iones reactivos tienen cargas eléctricas de igual signo y disminuir en el caso de iones de cargas de signos opuestos.

Esta previsión cualitativa ha sido ratificada por la experiencia en todos los casos hasta la fecha. La expresión (2), llamada "fórmula de Brønsted" puede ser elaborada adoptando como valor teórico del coeficiente de actividad, f, de un ión de valencia z el dado por la expresión límite de Debye y Hückel³

$$\log f = -A z^2 \mu^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

donde A es un valor característico del disolvente, definido por la expresión:

$$A = \frac{N^2 E^3}{2,303 (RDT)^{3/2}} \left(\frac{2\pi}{1000} \right)^{\frac{1}{2}}$$

donde N, E y D indican, respectivamente, el número de Avogadro, la carga eléctrica del electrón y la constante dieléctrica del disolvente.

Siendo:

$$z_X = z_A + z_B$$

resulta

$$\frac{f_A f_B}{f_X} = 10^{-A(z_A^2 + z_B^2 - z_X^2)/\mu^2} = 10^{2A z_A z_B / \mu^2} \quad (5)$$

Por lo tanto de (3) y (4) resulta:

$$k = k_0 \cdot 10^{2A z_A z_B / \mu^2}$$

$$\log k = \log k_0 + 2A z_A z_B / \mu^2 \quad (6)$$

Para soluciones acuosas y a 25°C es A = 0,509, luego:

$$\log k = \log k_0 + 1,018 z_A z_B / \mu^2$$

La expresión (6) es la fórmula de Brønsted-Debye-Hückel y predice cuantitativamente, para las condiciones de validez de la fórmula (4), la dependencia de la velocidad específica k de la reacción entre los iones de valencia z_A y z_B con la fuerza iónica μ .

La fórmula de Brønsted ha sido deducida de manera sencilla pero objetable por Bjerrum⁴. La fórmula de Brønsted-Debye-Hückel ha sido correctamente deducida mediante consideraciones cinético-estadísticas por Christiansen⁵ y Scatchard⁶.

La naturaleza del complejo crítico X fué establecida con precisión por Fyring en 1935 al desarrollar su teoría para el cálculo de la velocidad de procesos graduales⁷. Esta teoría supone, que en toda reacción química, existe un estado del sistema que evoluciona, intermedio entre el inicial y el final, que es crítico para la reacción, pues es muy probable que cuando el sistema alcance ese estado se transforme en los productos de la reacción. Las propiedades de la configuración del sistema en el estado crítico X (llamado por Fyring "complejo activado" y por Polanyi "estado de transición") son análogas a las de una molécula cualquiera, salvo en lo siguiente: en el estado normal de una molécula, la energía potencial interatómica es mínima respecto de todos los desplazamientos virtuales compatibles con su estabilidad en X, en cambio, existe una coordenada interior respecto de la cual su energía potencial es máxima. Llamando "coordenada de descomposición" a aquélla, la afirmación anterior es equivalente a esta otra: el estado de transición tiene un valor imaginario de la frecuencia de vibración a lo largo de la coordenada de descomposición y por lo tanto, estadísticamente, tiene un grado de libertad menos que la molécula normal constituida por igual y clase y número de átomos.

El desarrollo de estas ideas con los recursos físico-matemáticos de las Mecánicas cuánticas conduce a la fórmula de Brønsted: $k = k_0 F$, donde k_0 resulta sólo función de la temperatura T y de la naturaleza de los reactivos y teóricamente calculable con los recursos estadísticos.

La teoría de Eyring expresa en lenguaje físico-matemático las ideas imprecisas de Brønsted y justifica la validez de su fórmula elaborada con recursos físico-químicos.

La fórmula de Brønsted-Debye-Hückel ha sido sometida a verificaciones experimentales en numerosas reacciones iónicas. En todos los casos en que se determinaron valores de k para diversos valores de la fuerza iónica μ , en soluciones muy diluídas (hasta $\mu < 0,005$), se observa una concordancia muy buena con la experiencia. En soluciones más concentradas y cuando los iones reactivos no son monovalentes, se observan en algunas reacciones discrepancias cuantitativas entre los valores de k observados y los calculados. Si se tienen en cuenta las limitaciones de carácter teórico y empírico de la fórmula límite de Debye-Hückel introducida en la expresión de Brønsted, y que en todas las experiencias realizadas el efecto salino concuerda cualitativamente con el previsto, puede considerarse que la fórmula de Brønsted-Debye-Hückel constituye una adecuada expresión de la dependencia de la velocidad específica de una reacción entre iones con la fuerza iónica, para soluciones diluídas.

PARTI PRACTICA

El trabajo realizado consiste en la determinación del efecto salino del ClK en la velocidad de la reacción:



en soluciones acuosas a 25°C y tuvo por objeto verificar la fórmula de Brønsted-Debye-Hückel. Se ha utilizado para ello un método conductométrico, tomando en consideración los resultados del trabajo de Puente y Lelong, quienes han determinado experimentalmente las condiciones convenientes para el empleo de las medidas de conductividad en el estudio de la velocidad de esa reacción⁸. El cálculo de k se realizó mediante un método gráfico, que figura en el trabajo citado más arriba, para el cual no se requieren conocer los valores de la constante de la célula

la, de la resistencia fija del puente de Kohlrausch, y la resistencia inicial. Para la exposición de su fundamento analítico indicaremos con Cl_2Cp y Cl_2R a $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ y $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$ respectivamente.

Cuando la reacción de 2° orden considerada, se realiza con iguales concentraciones, a , de los reactivos, es:

$$v = - \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (1)$$

donde v es la velocidad de la reacción al tiempo t cuando los reactivos tienen concentraciones iguales a $(a-x)$, siendo x el número de moles por litro de Cl_2Cp e HONa transformados.

La integración de la fórmula (1) da:

$$k = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x} \quad (2)$$

Por tratarse de soluciones diluidas, la conductividad χ puede considerarse muy aproximadamente igual a la suma de las conductividades aisladas de cada uno de los electrolitos presentes.

$$\chi_i = \chi_{\text{Cl}_2\text{Cp},i} + \chi_{\text{HONa},i}$$

$$\chi_t = \chi_{\text{Cl}_2\text{Cp},t} + \chi_{\text{HONa},t} + \chi_{\text{Cl}_2\text{R},t} + \chi_{\text{ClNa},t}$$

$$\chi_f = \chi_{\text{Cl}_2\text{R},f} + \chi_{\text{ClNa},f}$$

donde χ_i , χ_t y χ_f indican respectivamente las conductividades de la solución en el instante inicial, al tiempo t y al final de la reacción.

La conductividad χ de un electrolito está vinculada a su concentración c (en moles por litro) y a la conductancia molar Λ por la fórmula:

$$\chi = \frac{\Lambda c}{1000}$$

siendo: $c_{\text{Cl}_2\text{R},f} = c_{\text{ClNa},f} = c_{\text{Cl}_2\text{Cp},i} = c_{\text{HONa},i} = a$

$$c_{\text{Cl}_2\text{Cp},t} = c_{\text{HONa},t} = a - x$$

$$c_{\text{Cl}_2\text{R},t} = c_{\text{ClNa},t} = x$$

resulta:

$$\mathcal{L}_i = \frac{\Lambda_{\text{Cl}_2\text{CP},i}}{1000} a + \frac{\Lambda_{\text{HON}_3,i}}{1000} a \quad (3)$$

$$\mathcal{L}_t = \frac{\Lambda_{\text{Cl}_2\text{CP},t}}{1000} (a-x) + \frac{\Lambda_{\text{HON}_3,t}}{1000} (a-x) + \frac{\Lambda_{\text{Cl}_2\text{R},t}}{1000} x + \frac{\Lambda_{\text{CEN}_3,t}}{1000} x \quad (4)$$

$$\mathcal{L}_f = \frac{\Lambda_{\text{Cl}_2\text{R},t}}{1000} a + \frac{\Lambda_{\text{CEN}_3,t}}{1000} a \quad (5)$$

Admitiendo que las conductancias molares de cada uno de esos electrolitos se mantienen constantes durante la reacción, obtenemos:

$$\mathcal{L}_i - \mathcal{L}_t = \frac{x}{1000} (\Lambda_{\text{Cl}_2\text{CP}} + \Lambda_{\text{HON}_3} - \Lambda_{\text{Cl}_2\text{R}} - \Lambda_{\text{CEN}_3})$$

$$\mathcal{L}_i - \mathcal{L}_f = \frac{a}{1000} (\Lambda_{\text{Cl}_2\text{CP}} + \Lambda_{\text{HON}_3} - \Lambda_{\text{Cl}_2\text{R}} - \Lambda_{\text{CEN}_3})$$

y por lo tanto:

$$a = r (\mathcal{L}_i - \mathcal{L}_f)$$

$$x = r (\mathcal{L}_i - \mathcal{L}_t)$$

$$a - x = r (\mathcal{L}_t - \mathcal{L}_f)$$

donde:

$$r = \frac{1000}{\Lambda_{\text{Cl}_2\text{CP}} + \Lambda_{\text{HON}_3} - \Lambda_{\text{Cl}_2\text{R}} - \Lambda_{\text{CEN}_3}}$$

Sustituyendo esos valores en (2) resulta:

$$k = \frac{1}{at} \frac{\mathcal{L}_i - \mathcal{L}_t}{\mathcal{L}_t - \mathcal{L}_f} \quad (6)$$

En la célula de conductividad de constante C que contiene la solución de conductividad \mathcal{L} y cuya resistencia eléctrica es R, se verifica:

$$\mathcal{L} = \frac{C}{R}$$

Luego de (6) resulta

$$k = \frac{1}{at} \frac{\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_t}}{\frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_f}} \quad (7)$$

donde R_1 , R_t , y R_f indican, respectivamente, las resistencias de la célula de conductividad en que tiene lugar el proceso, en el instante inicial, al tiempo t y al final de la reacción.

En nuestras experiencias la célula de conductividad constituye una de las ramas del puente de Kohlrausch cuya condición de equilibrio es:

$$R = R_p \frac{R_2}{R_1} = R_p \frac{m}{l} \quad (8)$$

donde R_p , m y l , representan, respectivamente, una resistencia fija y lecturas sobre el "hilo" proporcionales a las resistencias R_2 y R_1 de las otras 2 ramas del puente.

De (7) y (8) se obtiene:

$$k = \frac{1}{at} \frac{\left(\frac{l}{m}\right)_i - \left(\frac{l}{m}\right)_t}{\left(\frac{l}{m}\right)_t - \left(\frac{l}{m}\right)_f} = \frac{1}{at} \frac{F_i - F_t}{F_t - F_f} \quad (9)$$

haciendo $F_i = \left(\frac{l}{m}\right)_i$, $F_t = \left(\frac{l}{m}\right)_t$ y $F_f = \left(\frac{l}{m}\right)_f$

Resulta finalmente:

$$F_t = F_i - akt (F_t - F_f). \quad (10)$$

Siendo F_i , F_f , a y k constantes para cada experiencia, la fórmula (10) prevé que el gráfico de F_t en función de $t(F_t - F_f)$ debe ser una recta de pendiente $p = -ak$ y señala que para el cálculo de k no se requieren conocer los valores de C , R_p y l_i .

Parte Experimental

Puente de conductividad

Nuestro puente de conductividad presenta algunas modificaciones con respecto al utilizado por Puente y Lelong, estando constituido por una caja de resistencia, una célula de conductividad especial, una fuente de corriente alternada de 1000 ciclos por seg, un tambor de Kohlrausch ("hilo"), y un dispositivo visual indicador del equilibrio del puente formado por un circuito de válvulas termoiónicas con 2 etapas de amplificación y un "ojo eléctrico".

Las células de conductividad fueron construidas con vidrio Jena, raya anaranjada, de acuerdo con las indicaciones de la escuela de Jones

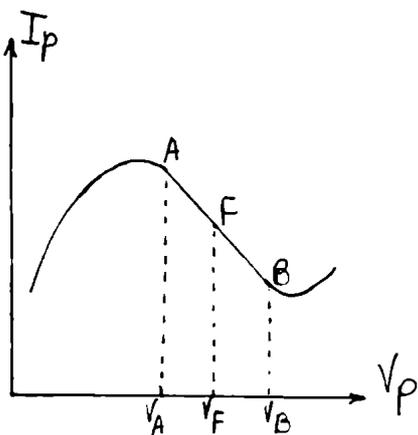
y con los electrodos platinados según la técnica aconsejada por Jones y Bollinger⁹.

La fuente de corriente alternada estaba formada por un generador de ondas sinusoidales sin inductancia ("Transitron"), un circuito de amplificación y otro de alimentación (fig. 1).

El generador de ondas está fundado en el oscilador de transconductancia negativa ideado por Herold en 1935 y que se conoce con el nombre de "Transitron" dado por Brunetti en 1939^{10, 11, y 12}.

Su funcionamiento responde, en líneas generales, a lo siguiente: Cuando una válvula termoiónica se utiliza como osciladora, lo hace acoplado convenientemente un circuito oscilante entre grilla y placa, de modo que el circuito de placa compensa en todo momento las pérdidas de energía producidas en el circuito de grilla, evitándose con ello el amortiguamiento de las oscilaciones. La frecuencia de las mismas depende de la capacidad, resistencia e inductancia del circuito total.

Fijadas las polarizaciones de placa y de grilla de un pentodo, las intensidades de las corrientes de pantalla y placa dependerán de las polarizaciones de las grillas supresora y pantalla, o lo que es igual, de la diferencia de potencial pantalla-supresora: V_p . Pueden elegirse adecuadamente la polarización de grilla y la de placa de manera que se obtenga el siguiente gráfico de los valores de I_p (intensidad de la corriente de pantalla) en función de V_p .



Como el cociente $\frac{dI_p}{dV_p} = g$ mide la trans-

conductancia pantalla-supresora, el tramo recto AB del gráfico indica que el valor de g entre V_A y V_B es constante y negativo. Esto significa que la resistencia R_p pantalla-supresora, es independiente de V_p en el intervalo de valores V_A , V_B . Si en es-

tas condiciones se acopla, entre pantalla y supresora, un circuito oscilante cuya resistencia equivalente sea R_p , el pentodo oscila. Puesto que la inclinación del tramo recto AB depende del "bias" de grilla, R_p podrá variarse en forma continua, dentro de ciertos límites, modificando la polaridad de la grilla lo que permite variar la amplitud de las oscilaciones. Además, polarizando la pantalla con el valor V_F puede modificarse la tensión hasta alcanzarse los valores extremos V_A y V_B

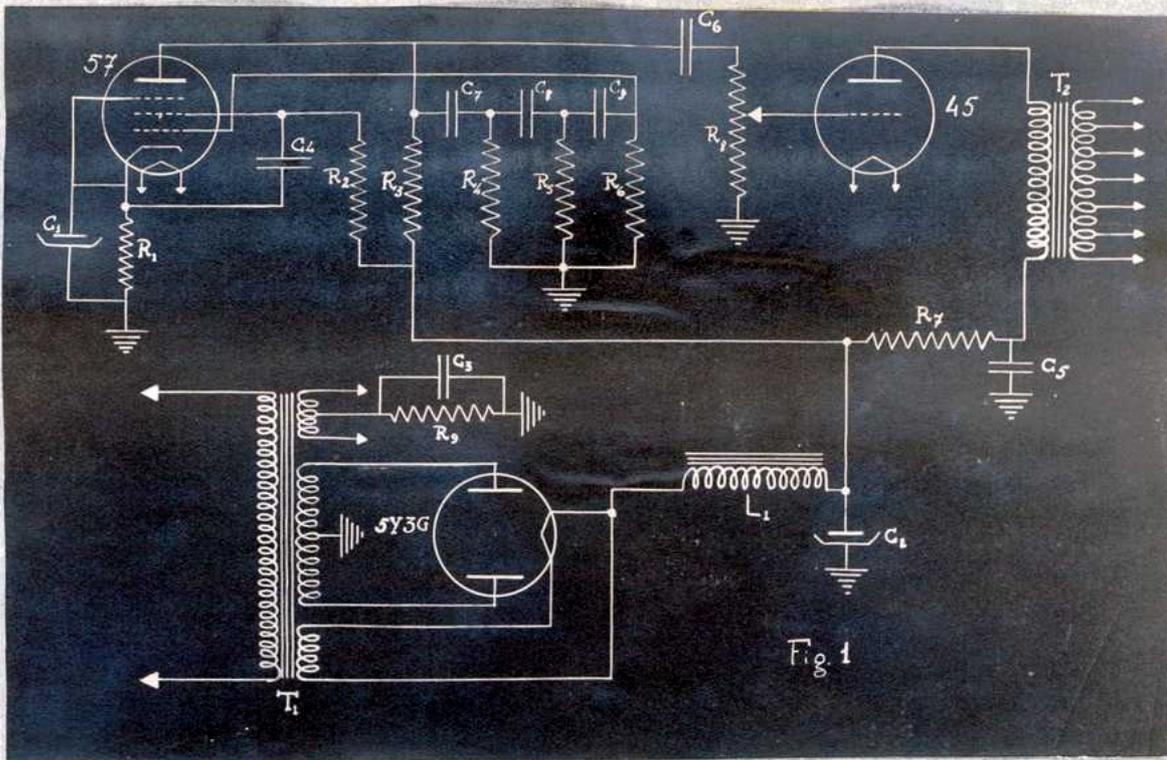


Fig. 1

- T₁: Transformador de poder, 220 voltios en primario; secundarios: 750 voltios, 60 miliamperios con punto y medio; 2,5 voltios, 6 amperios con punto medio; y 5 voltios, 3 amperios.
- T₂: Transformador de salida con secundarios para impedancias de 2, 4, 6, 10, 200 y 500 ohmios.
- L₁: Impedancia de filtro de 30 henrios y 50 miliamperios.
- C₁: Condensadores electrolíticos de 25 μ F; 50 voltios de aislación y de trabajo.
- C₂: Condensador electrolítico de 15 μ F; 50 voltios de aislación y de trabajo.
- C₃, C₄ y C₅: Condensadores de 0,5 μ F; 400 voltios de aislación y de trabajo.
- C₆: Condensador de 0,01 μ F; 400 voltios de aislación y de trabajo.
- C₇, C₈ y C₉: Condensadores de 0,5 m μ F; 400 voltios de aislación y de trabajo.
- R₁: Resistencia de 2500 ohmios, 1 vatio.
- R₂: Resistencia de 1 megohmio, 0,5 vatios.
- R₃: Resistencia de 0,25 megohmios, 0,5 vatios.
- R₄, R₅ y R₆: Resistencias de 0,1 megohmio, 0,5 vatios.
- R₇: Resistencia de 1500 ohmios, 10 vatios.
- R₈: Potenciómetro de 0,5 megohmios, 1 vatio.
- R₉: Resistencia de 750 ohmios, 10 vatios.-

sin que la frecuencia de oscilación de la válvula se modifique.

El audio oscilador construido en base a estas características, posee las siguientes propiedades:

- a) estabilidad de frecuencia sólo comparable a la de un oscilador a cristal
- b) pureza de las ondas generadas
- c) facilidad de modificación de la frecuencia y cálculo de sus valores
- d) simplicidad del circuito
- e) facilidad de control de la amplitud de las ondas.

El tambor Kohlrausch fué utilizado sin las resistencias laterales, efectuándose las lecturas: 1 y siendo $m = 10000 - 1$.

Como instrumento indicador de equilibrio en el puente hemos usado el circuito de Hovorka y Mendelhall¹³ (Fig. 2), ligeramente modificado para alimentar con corriente continua. Este circuito se instala en el puente entre los puntos A y A' y comprende 4 partes: I, II, III, IV. La parte I tiene por objeto suministrar la corriente para el funcionamiento de las válvulas, la II y la III constituyen 2 etapas de amplificación y la IV incluye la válvula 6E5 ("ojo eléctrico"). Cuando por A-A' pasa una corriente alternada, ésta es amplificada, de manera que por B-B' circula una corriente pulsátil de intensidad mucho mayor que la que le dió origen, produciéndose la caída de potencial entre los puntos B y B' que están unidos a la grilla y al cátodo de la válvula 6E5 que es el indicador visual de "cero" del puente de conductividad.

Termostato

Empleamos un termostato de agua de 25 litros de capacidad, aislado exteriormente con felpa, provisto de un agitador de paletas accionado por un motor para corriente continua de $\frac{1}{2}$ HP de potencia, con reductor de velocidad; un dispositivo de termorregulación consistente en un termorregulador de Clark lleno con mercurio y un circuito especial destinado a evitar la producción de chispas en la superficie del mercurio y que permite mantener constante a $0,01^{\circ}\text{C}$ la temperatura del termostato (fig. 3). Este circuito constituye una adaptación de otros propuestos recientemente y se funda en la utilización de la válvula 25L6G.

Su funcionamiento es el siguiente: Cuando la superficie libre del mercurio del termorregulador toca el alambre A, éste adquiere un potencial eléctrico prácticamente igual al del cátodo de la válvula 25L6G

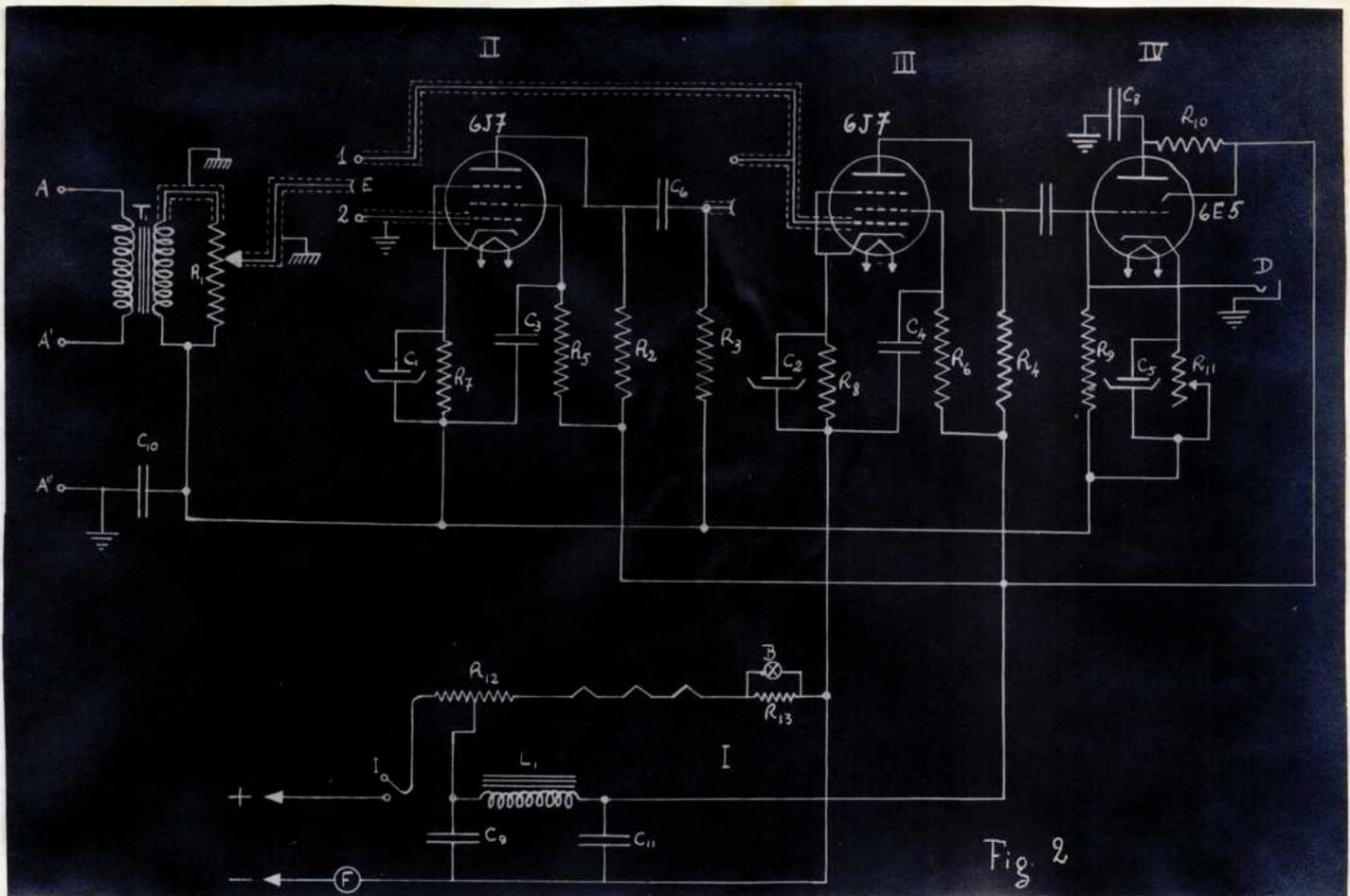


Fig 2

T_1 : Transformador de entrada. Relación 1:3.

I: Interruptor.

B: Fojito de luz indicador de encendido.

F: Fusible, 500 miliamperios.

D: Conexión para teléfonos.

E: Conmutador para una (1) o dos (2) etapas de amplificación.

L_1 : Impedancia de filtro de 30 henrios y 40 miliamperios.

R_1 : Potenciómetro de 0,5 megohmios, 1 vatio.

R_2 , R_3 y R_4 : Resistencias de 0,5 megohmios, 1 vatio.

R_5 y R_6 : Resistencias de 3 megohmios, 1 vatio.

R_7 y R_8 : Resistencias de 2200 ohmios, 2 vatios.

R_9 y R_{10} : Resistencias de 1 megohmio, 1 vatio.

R_{11} : Reostato de 50000 ohmios, 1 vatio.

R_{12} : Resistencia de 650 ohmios, 75 vatios.

R_{13} : Resistencia de 30 ohmios, 10 vatios.

C_1 y C_2 : Condensadores electrolíticos de $25 \mu F$, 50 voltios de aislación y de trabajo.

C_3 , C_4 y C_5 : Condensadores de $0,05 \mu F$, 400 voltios de aislación y de trabajo.

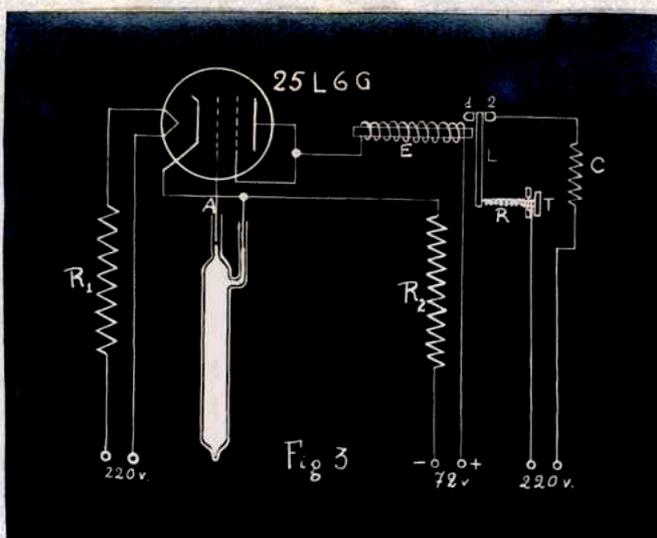
C₆: Condensador de 0,01 μ F, 400 voltios de aislación y de trabajo.

C₇ y C₈: Condensadores de 0,02 μ F, 400 voltios de aislación y de trabajo.

C₉: Condensador de 4 μ F, 400 voltios de aislación y de trabajo.

C₁₀: Condensador de 0,25 μ F, 400 voltios de aislación y de trabajo.

C₁₁: Condensador de 8 μ F, 400 voltios de aislación y de trabajo.-



R_1 : Resistencia de 700 ohmios, 75 vatios.

R_2 : Resistencia de 480 ohmios, 10 vatios.

La corriente de placa se reduce a 15 miliamperios y entonces L, haciendo contacto en 2, cierra el circuito del calefactor. El tornillo T permite modificar la fuerza elástica que el resorte R ejerce sobre la lámina L, de manera que el electroimán haga apoyar a L alternativamente sobre los tope 1 y 2 cuando la intensidad de la corriente de placa es alta o baja.

Soluciones

Todas las soluciones fueron preparadas en agua de conductividad ($\mathcal{L} = 1,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), obtenida por destilación en presencia de MnO_4K e HONa en un aparato de vidrio Pyrex.

Se utilizó ClK "C. P. Baker's Analysed" y se calentó a 200°C antes de efectuar las pesadas. La solución $\sim 0,01 \text{ N}$ de ClK y de conductividad "standard" empleada para la determinación de las constantes de las células, se preparó de acuerdo con las indicaciones de Jones y Prendergast¹⁴; para el cálculo de su composición se realizaron las reducciones al vacío de todas las pesadas.

La solución de HONa fué preparada por acción de Na "Merck para análisis" sobre el agua, debajo de una capa de éter etílico, de acuerdo con la técnica recomendada por Jeffery y Vogel¹⁵. La solución $\sim 0,2 \text{ N}$ así obtenida se valoró por triplicado en ácido oxálico "Kahlbaum para análisis", purificado de acuerdo con la técnica de Kolthoff y Sandell¹⁶, utilizando una bureta de 50 ml con certificado de la sección Pesas y Medidas de Turingia (Alemania). La solución de HONa $0,005 \text{ M}$, empleada en las experiencias, fué preparada por dilución de la anterior en un

y la corriente de placa es de 40 miliamperios, provocando la atracción de una lámina metálica liviana por el electroimán del relevador E, que la hace apoyar sobre un tope aislado: 1; así se logra la apertura del circuito del calefactor C del termostato. En cambio, cuando A se separa del mercurio, la intensidad de la

En cambio, cuando

matraz controlado de 1 litro, mediante un dispositivo que evita la entrada de aire, se conservaba en un recipiente de vidrio recubierto interiormente con parafina "Merck para análisis" provisto de un tubo con cal sodada y se extraía mediante un tubo sifón de vidrio Pyrex, conectado con gomas purificadas a una bureta especial controlada en el laboratorio. La solución de Cl_2Cp 0,005 M se preparaba en el momento de realizar las experiencias, por pesada de $62,2 \pm 0,2$ mg de Cl_2Cp y disolución en agua (o en solución de ClK) en un matraz controlado de 50 ml de capacidad. Se utilizó el cloruro de cloropentamínocobalto preparado por Puente y Lelong en 1942 con el método de Hynes, Yanowsky y Schiller¹⁷ y purificado según las indicaciones de Garrick¹⁸.

Dispositivo para la reacción

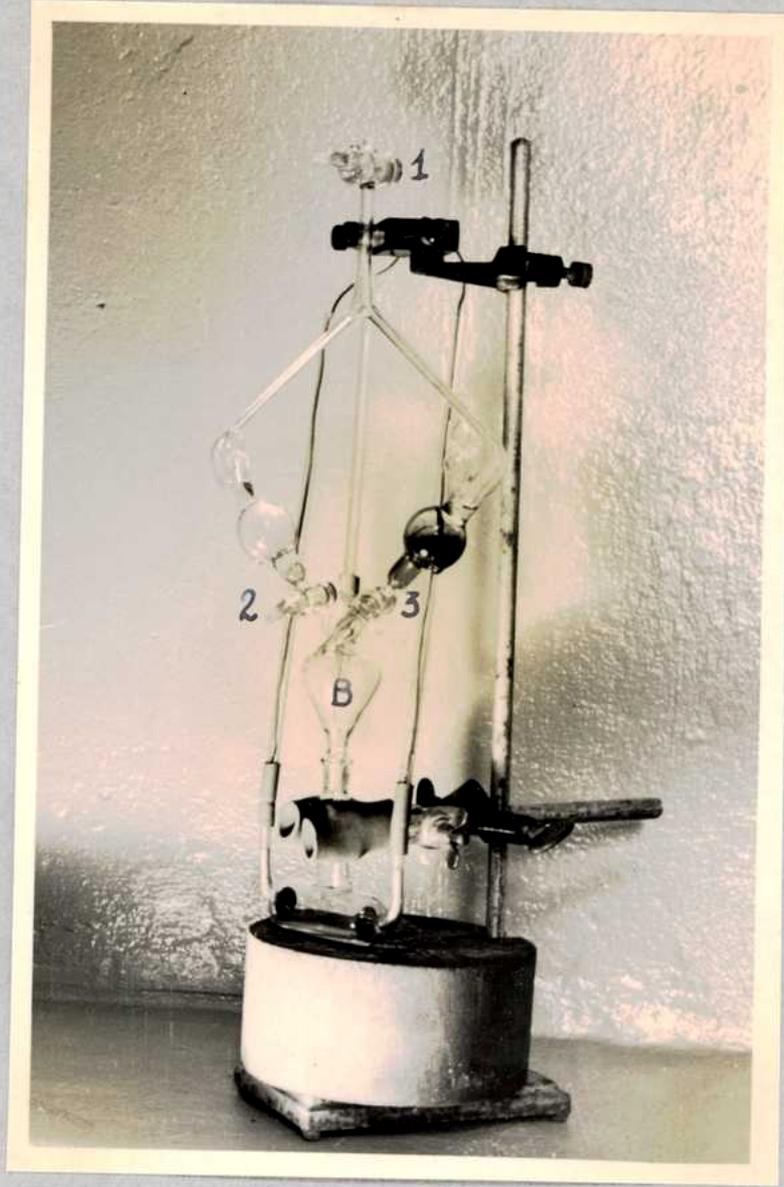
Utilizamos un aparato ideado especialmente para cumplir las exigencias de la experiencia con el que se realizan las siguientes operaciones dentro del baño termostato: termostatización de las soluciones de los reactivos, mezcla de las mismas, de manera que en todo momento los caudales de solución escurridos sean iguales, pasaje a la célula de conductividad donde tiene lugar la reacción.

Técnica de las medidas

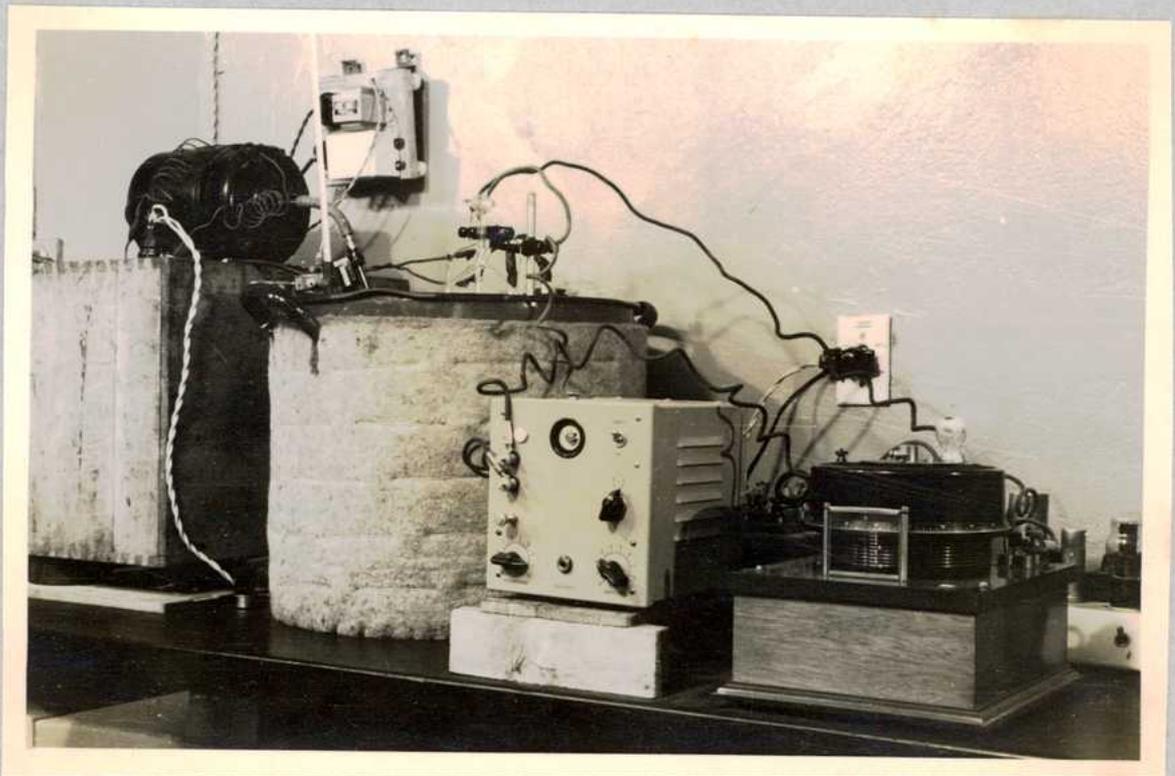
El aparato especial y la célula de conductividad, secados con aire caliente filtrado se adosan como indica la fotografía I y en seguida con la llave 1 abierta se colocan en las bolas $17,3 \pm 0,05$ ml de soluciones 0,005 M del Cl_2Cp y de HONa , y luego se tapan ajustadamente con tapones esmerilados; se cierra la llave 1 y se abren con cuidado las llaves 2 y 3. De esta manera las soluciones contenidas en las bolas no escurren, pero basta abrir la llave 1 para que se deslicen por las paredes de B donde se mezclan homogéneamente. El dispositivo así armado en su soporte se coloca dentro del termostato a $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ de manera que el agua se encuentra a nivel de los tapones con lo cual la totalidad de las soluciones se halla debajo del líquido del baño.

Las soluciones requieren aproximadamente 90 minutos para alcanzar la temperatura del termostato.

Transcurridos no menos de 100 minutos de termostatización, establecidas las pertinentes conexiones al puente de medida tal como muestra la fotografía II y cerrados los circuitos del "ojo eléctrico" y del audio oscilador con anticipación, la experiencia se inicia abriendo la



I



II

llave 1 poniendo simultáneamente en funcionamiento un cronómetro al 1/5 de segundo con dos agujas. Anotado el tiempo \tilde{t} requerido por las soluciones en pasar a la célula, la marcha de la reacción se sigue determinando simultáneamente la lectura l del tambor de Kohlrausch correspondiente al cierre del "ojo eléctrico" (equilibrio del puente) y el tiempo t en el cronómetro.

Durante los primeros 15 minutos se realizan 20-25 determinaciones simultáneas de l y de t , y luego otras 10; el valor l_p correspondiente al estado final del sistema se determina al día siguiente como promedio de 20-30 lecturas de l .

Datos y cálculos

Mediante el procedimiento descrito realizamos 42 experiencias. Como ejemplo, damos el conjunto de datos correspondientes a la experiencia ~~W~~ N° 41 realizada el 22 de noviembre de 1944, incluyendo los valores calculados de F_t , $(F_t - F_p)$ y $t(F_t - F_p)$ que se requieren para aplicar el método gráfico de cálculo de k . Los valores de t que figuran en el cuadro se obtienen descontando $\frac{\tilde{t}}{2}$ a las indicaciones del cronómetro.

La composición de las soluciones fué calculada en moles de soluto por litro de solución (concentración a), y en moles de soluto por kilogramo de agua (molalidad m), efectuando previamente la reducción de todas las pesadas al vacío y adoptando los pesos atómicos internacionales de 1941.

La representación gráfica de F_t en función de $t(F_t - F_p)$ se realizó empleando los datos obtenidos hasta los 12-15 minutos de reacción, tiempo al que $\frac{x}{a}$ es igual a ~~UV~~ 0,7 aproximadamente.

El grafico adjunto corresponde a la experiencia N° 41 y resultando la pendiente p de la recta igual a -0,145, es $k = 58 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$.

Resultados

Se tomaron en consideración sólo aquellas experiencias en que los puntos representativos de los pares de valores F_t , $t(F_t - F_p)$ están sensiblemente alineados. Los valores más probables de k obtenidos son:

$$\text{Sistema } m_{\text{CCl}_4} = m_{\text{H}_2\text{O}} = a = 0,0025 (\mu_1 = 0,010); k_2 = 71,5 \pm 1,7 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Experiencia N° 41

$$R_p = 800 \Omega$$

$$\tau = 22,6 \text{ seg}$$

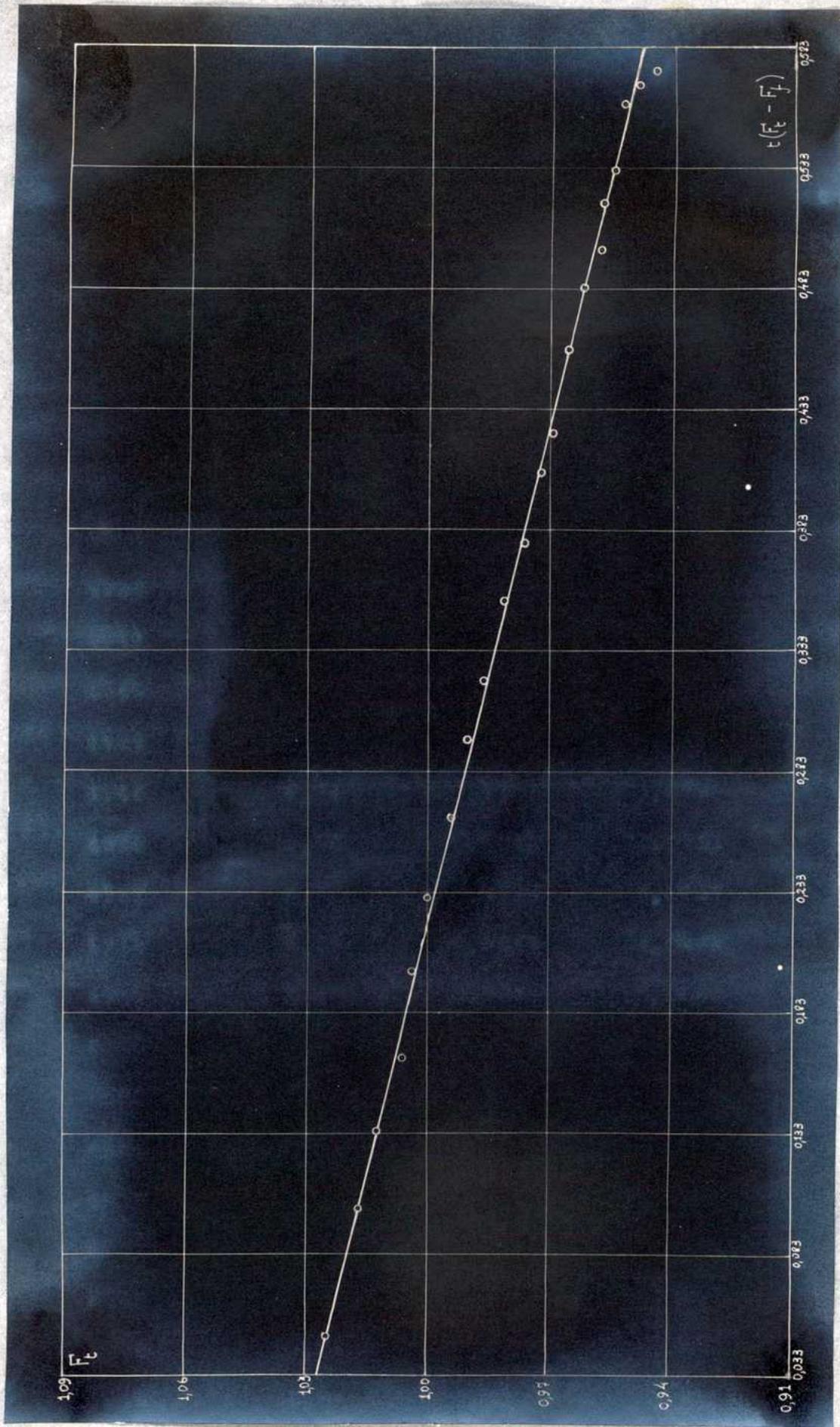
$$m_{Cl_2, Cp} = m_{HONa} = a = 0,00250$$

$$m_{ClK} = 0,00499$$

$$l_f = 4736$$

$$F_f = 0,8997$$

l	t (en min)	F_t	$F_t - F_f$	t ($F_t - F_f$)
5061	0,39	1,0247	0,1250	0,0487
5043	0,86	1,0173	0,1176	0,1011
5032	1,18	1,0128	0,1131	0,1334
5018	1,53	1,0072	0,1075	0,1645
5011	1,90	1,0044	0,1047	0,1989
5001	2,29	1,0004	0,1007	0,2306
4988	2,75	0,9952	0,0955	0,2626
4978	3,22	0,9912	0,0915	0,2945
4969	3,71	0,9877	0,0880	0,3265
4936	4,24	0,9826	0,0829	0,3515
4946	4,74	0,9787	0,0790	0,3745
4936	5,38	0,9748	0,0751	0,4040
4927	6,00	0,9714	0,0717	0,4302
4918	6,65	0,9679	0,0682	0,4535
4909	7,40	0,9645	0,0648	0,4795
4899	8,14	0,9605	0,0608	0,4949
4893	8,88	0,9582	0,0585	0,5195
4884	9,69	0,9547	0,0550	0,5329
4879	10,57	0,9527	0,0530	0,5602
4869	11,55	0,9489	0,0492	0,5683
4860	12,57	0,9454	0,0457	0,5744
4856	13,72	0,9439	0,0442	0,6064
4848	14,82	0,9409	0,0412	0,6106
4840	16,30	0,9379	0,0382	0,6227
4835	18,09	0,9360	0,0363	0,6567
4822	21,47	0,9311	0,0314	0,6721
4814	24,89	0,9282	0,0285	0,7094



Sistema $m_{Cl_2CP} = m_{H_2O} = 2 = 0,0025$; $m_{CeK} = 0,00499 (\mu = 0,015)$ $k_2 = 62,2 \pm 3,1 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$.

Resulta así $\frac{k_1}{k_2} = 1,149 \pm 0,062$.

El valor de $\frac{k_1}{k_2}$ previsto por la fórmula de Brønsted-Debye-Hückel, se deduce fácilmente teniendo en cuenta que debe ser:

$$\log k_1 = \log k_0 - 2 \cdot 1,018 \mu_1^{\frac{1}{2}} = \log k_0 - 2,036 (0,01)^{\frac{1}{2}}$$

$$\log k_2 = \log k_0 - 2 \cdot 1,018 \mu_2^{\frac{1}{2}} = \log k_0 - 2,036 (0,015)^{\frac{1}{2}}$$

$$\log \frac{k_1}{k_2} = -0,035 [(0,015)^{\frac{1}{2}} - (0,01)^{\frac{1}{2}}] = 0,04479$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,118$$

Resulta así que el efecto salino observado es ligeramente mayor que el previsto según la fórmula de Brønsted-Debye-Hückel, pero esa diferencia está dentro del error probable del resultado final.

Resumen y Conclusiones

a) Hemos determinado mediante una técnica conductométrica la velocidad de la reacción



en soluciones acuosas y en presencia de ClK a $25,00 \pm 0,01^\circ C$.

Los valores más probables son:

$$\text{Sistema inicial} \left\{ \begin{array}{l} m_{Cl_2CP} = m_{H_2O} = 0,00250 \quad k_1 = 74,5 \pm 4,5 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1} \\ m_{Cl_2CP} = m_{H_2O} = 0,00250; m_{CeK} = 0,00499 \quad k_2 = 62,2 \pm 3,1 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,149 \pm 0,062$$

El valor de $\frac{k_1}{k_2}$ previsto por la fórmula de Brønsted-Debye-Hückel es 1,108.

b) Empleamos en el puente de conductividad un oscilador "Transitron" y un circuito indicador de equilibrio del puente fundado en el empleo de un "ojo eléctrico".

c) Utilizamos un aparato original con el que se pueden realizar las

siguientes operaciones dentro de un baño termostato: termostatación de los reactivos, mezcla de las mismas de manera que en todo momento los caudales escurridos sean iguales, pasaje a la célula de conductividad donde tiene lugar la reacción.-

23

Bibliografía

- 1) J. N. Brønsted Z. physik. Chem. 102, 169 (1922).
- 2) J. N. Brønsted Z. physik. Chem. 115, 337 (1925).
- 3) P. Debye y F. Hückel Physik. Z. 24, 185 (1923).
- 4) N. Bjerrum Z. physik. Chem. 108, 82 (1924) y 118, 251 (1925).
- 5) J. A. Christiansen Z. physik. Chem. 113, 35 (1924).
- 6) G. Scatchard Chem. Rev. 10, 229 (1932).
- 7) S. Glasstone, K. J. Laidler y H. Fyring "The theory of rate processes" (1941).
- 8) H. A. Puente y A. L. M. Lelong An. Asoc. Quím. Arg. 31, N° 59, 10 (1943).
- 9) G. Jones y G. M. Bollinger J. Am. Chem. Soc. 57, 280 (1935).
- 10) P. S. Delamp Electronics 34 (1941).
- 11) A. G. Chambers Radio Magazine N°204, 458 (1943).
- 12) F. H. Schultz y L. T. Anderson "Experiments in electronics and communication engineering" pág.270 (1945).
- 13) F. Hovorka y F. A. Mendelhall J. Chem. Ed. 16, 239 (1939).
- 14) G. Jones y M. L. Prendergast J. Am. Chem. Soc. 59, 731 (1937).
- 15) G. H. Jeffery y A. J. Vogel Phil. Mag. 15, 395 (1933).
- 16) I. M. Kolthoff y F. B. Sandell "Text-book of quantitative chemical analysis" pág. 554 (1943).
- 17) W. A. Hynes, L. K. Yanowsky y M. Schiller J. Am. Chem. Soc. 60, 3053 (1938).
- 18) F. J. Garrick Z. anorg. allgemeine Chem. 224, 27 (1935).-