

Tesis de Posgrado

Estudio conductométrico de la velocidad de la reacción - OOCCOOEt + OH⁻ - OOCCOO⁻ + EtOH

Daró, Angélica R.

1947

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:

Daró, Angélica R.. (1947). Estudio conductométrico de la velocidad de la reacción -OOCCOOEt + OH⁻ - OOCCOO⁻ + EtOH. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0502_Daro.pdf

Cita tipo Chicago:

Daró, Angélica R.. "Estudio conductométrico de la velocidad de la reacción -OOCCOOEt + OH⁻ - OOCCOO⁻ + EtOH". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0502_Daro.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

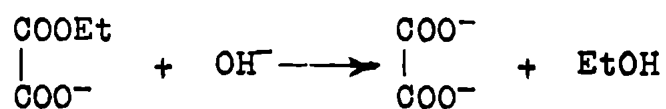
Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS-FISICAS Y NATURALES

FOFPA

Estudio conductométrico de la velocidad de la reacción



ANGÉLICA R. DARÓ

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN QUÍMICA

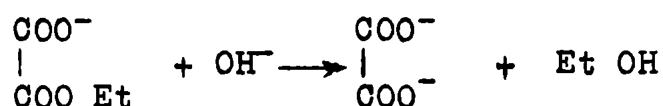
Tesis 302

1947

Mi sincero agradecimiento al Dr.
Heberto A. Puente, bajo cuya di-
rección y asesoramiento he reali-
zado este trabajo.-

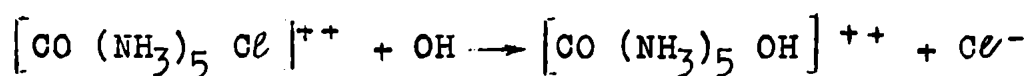
PARTES TEÓRICAS

El estudio experimental de la velocidad de la reacción



fué llevado a cabo por Skrabal y Matievic (1) y posteriormente por R. Nielsen (2) quien trató de verificar si se observaba algún cambio notable en el efecto salino, al modificarse la distancia de los grupos reactivos a la carga, en la saponificación de los iones monoetiloxalato, monoetilmalonato, monoetilsuccinato y monoetiladipato. Todas las reacciones citadas fueron estudiadas por un método conductométrico pero solamente para las tres últimas los datos obtenidos fueron lo suficientemente precisos para poner en evidencia el efecto salino. En todos estos procesos varía la fuerza iónica en el transcurso de la reacción. La reacción relativamente rápida de saponificación del ión monoetiloxalato fué estudiada por un método fotométrico después de haber abandonado la técnica conductométrica por una serie de anomalías inexplicadas.-

Tratar de seguir conductométricamente la reacción estudiada por Nielsen constituyó un sugerente trabajo de investigación. Las condiciones experimentales convenientes para esta determinación se basaron en las estudiadas por Puente y Lelong (3) para el empleo de las medidas de conductividad en el estudio de la velocidad de la reacción:

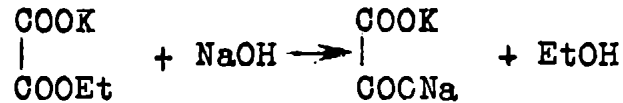


El cálculo de k se realizó mediante un método gráfico para el cual no se requieren conocer los valores de la constante de

la célula, ni de la resistencia fija del puente de Kohlrausch ni la resistencia inicial.-

Para su fundamento analítico consideremos lo siguiente:

La reacción estudiada puede ponerse en forma molecular así:



Para esta reacción de 2° orden realizada con iguales concentraciones iniciales, a , de los reactivos se verifica:

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

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 COOK e HONa transformados.-



Integrando la fórmula (1) se obtiene:

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

Como se trata de soluciones diluidas la conductividad puede considerarse muy aproximadamente igual a la suma de las conductividades aisladas de cada uno de los electrólitos presentes.-

Por lo tanto:

$$\kappa_1 = \kappa_{\begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COOEt}, i \end{array}} + \kappa_{\text{HONa}, i}$$

$$\kappa_t = \kappa_{\begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COOEt}, t \end{array}} + \kappa_{\text{HONa}, t} + \kappa_{\begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COONa}, t \end{array}} + \kappa_{\text{EtOH}, t}$$

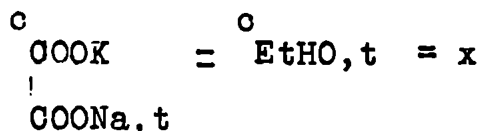
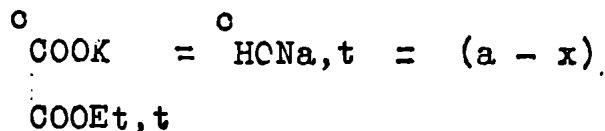
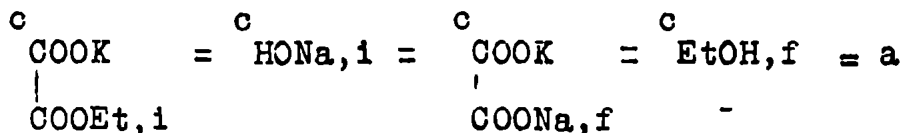
$$\kappa_f = \kappa_{\begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COONa}, f \end{array}} + \kappa_{\text{EtOH}, f}$$

donde κ_i , κ_t y κ_f , indican respectivamente las conductividades de la solución en el instante inicial, al tiempo, t , y al final de la reacción.-

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

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

siendo



resulta

$$\kappa_i = \frac{\Lambda_{\text{COOEt}, i}^{\text{COOK}} a}{1000} + \frac{\Lambda_{\text{HONa}, i} a}{1000} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \kappa_t = & \frac{\Lambda_{\text{COOEt}, t}^{\text{COOK}} (a-x)}{1000} + \frac{\Lambda_{\text{HONa}, t} (a-x)}{1000} + \\ & + \frac{\Lambda_{\text{COONa}, t}^{\text{COOK}} x}{1000} + \frac{\Lambda_{\text{EtOH}, t} x}{1000} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\kappa_f = \frac{\Lambda_{\text{COONa}, f}^{\text{COOK}} a}{1000} + \frac{\Lambda_{\text{EtOH}, f} a}{1000} \quad (5)$$

Admitiendo la constancia de las conductividades molares de cada uno de los electrolitos durante la reacción tenemos:

$$\kappa_i - \kappa_t = \frac{x}{1000} \left(\Lambda \begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COEt} \end{array} + \Lambda \text{HONa} + \Lambda \begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COONa} \end{array} + \Lambda \text{EtOH} \right)$$

$$\kappa_i - \kappa_f = \frac{a}{1000} \left(\Lambda \begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COEt} \end{array} + \Lambda \text{HONa} + \Lambda \begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COONa} \end{array} + \Lambda \text{EtOH} \right)$$

por lo tanto

$$a - r = (\kappa_i - \kappa_f)$$

$$x = r (\kappa_i - \kappa_t)$$

$$a - x = r (\kappa_t - \kappa_f)$$

siendo

$$r = \frac{1000}{\Lambda \begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COEt} \end{array} + \Lambda \text{HONa} + \Lambda \begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{COONa} \end{array} + \Lambda \text{EtOH}}$$

sustituyendo esos valores en (2) resulta

$$k = \frac{1}{at} \frac{\kappa_i - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_f} \quad (6)$$

En la célula de conductividad de constante C que contiene la solución de conductividad κ y cuya resistencia eléctrica es R, se verifica

$$\kappa = \frac{C}{R}$$

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_i , 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 dos 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

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

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 requiere conocer los valores de C , R_p y χ_i .-

PARTE EXPERIMENTAL

Puente de conductividad.- El puente de conductividad estaba constituido por una caja de resistencia, una célula de conducti-

vidad especial, un tambor Kohlrausch ("hilo"), un generador de corriente alternada de 1000 ciclos por segundo y un dispositivo visual indicador del equilibrio del puente constituido por un circuito de válvulas termoiónicas con dos etapas de amplificación y un "ojo eléctrico".-

La fuente de corriente alternada estaba constituida por un generador de ondas, sin inductancia, fundado en la utilización del oscilador de transconductancia negativa (Transitron) un circuito de amplificación y otro de alimentación (Fig.1).-

Este audio-oscilador presenta las características siguientes:

- 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 de cálculo de sus valores.-
- d) Simplicidad del circuito.-
- e) Facilidad de control de la amplitud de las ondas.-

Las células de conductividad utilizadas (4) fueron construidas con vidrio Jena raya anaranjada, de acuerdo con las indicaciones de la escuela de Jones y sus electrodos fueron platinados según las indicaciones de Jones y Bollinger (5).-

Fue utilizado el Tambor Kohlrausch modelo de Leeds y Northrup sin las resistencias laterales efectuándose lecturas l y siendo $m = 10.000 - l$.-

Como instrumento indicador de equilibrio del puente fue utilizado el circuito de Hovorka y Mendelhall (6) ligeramente modificado para ser alimentado con corriente continua (Fig.2). El uso del teléfono está excluido en nuestro caso por las condiciones de la experiencia: variaciones rápidas de la resistencia, necesidad

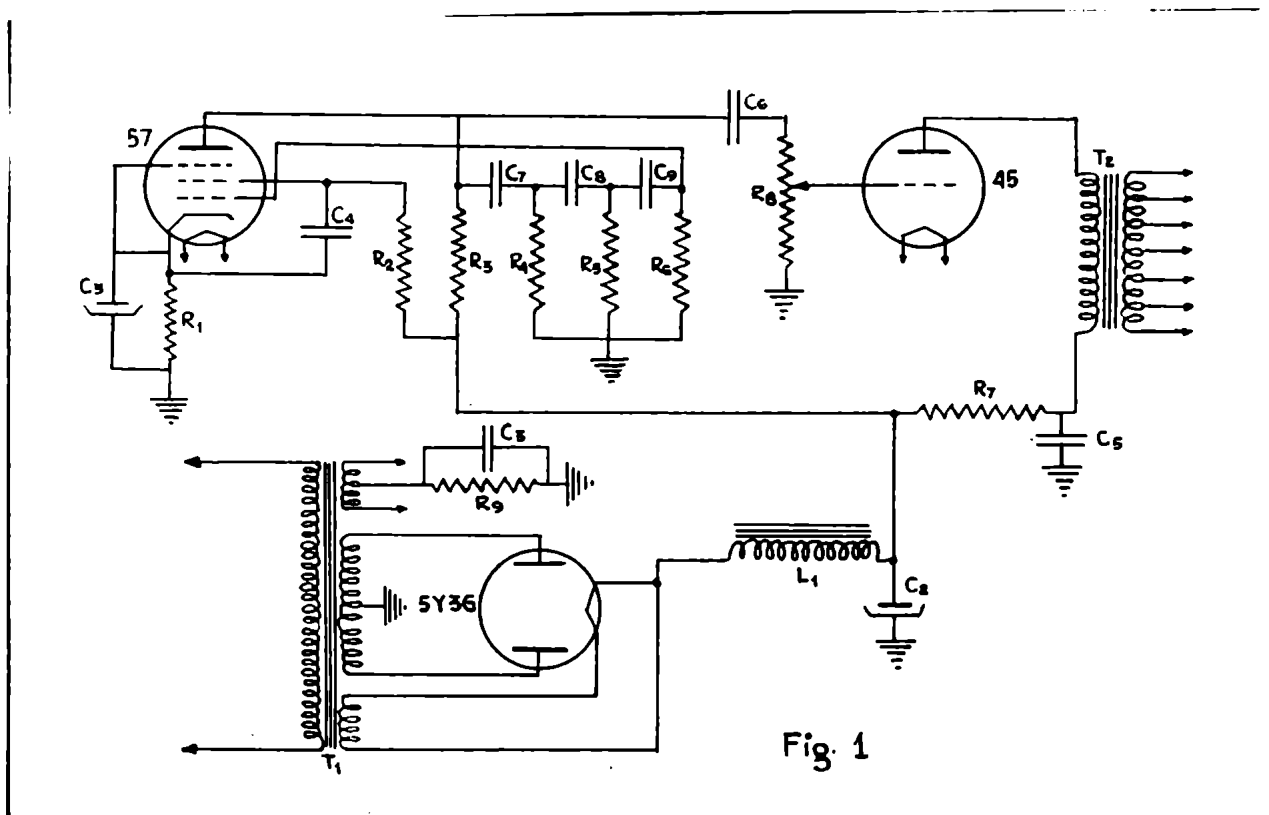


Fig. 1

T₁: Transformador de poder, 220 voltios en primario, secundarios: 750 voltios, 60 miliamperios con punto 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 μ m 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: Resistencia 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, 11 vatios.

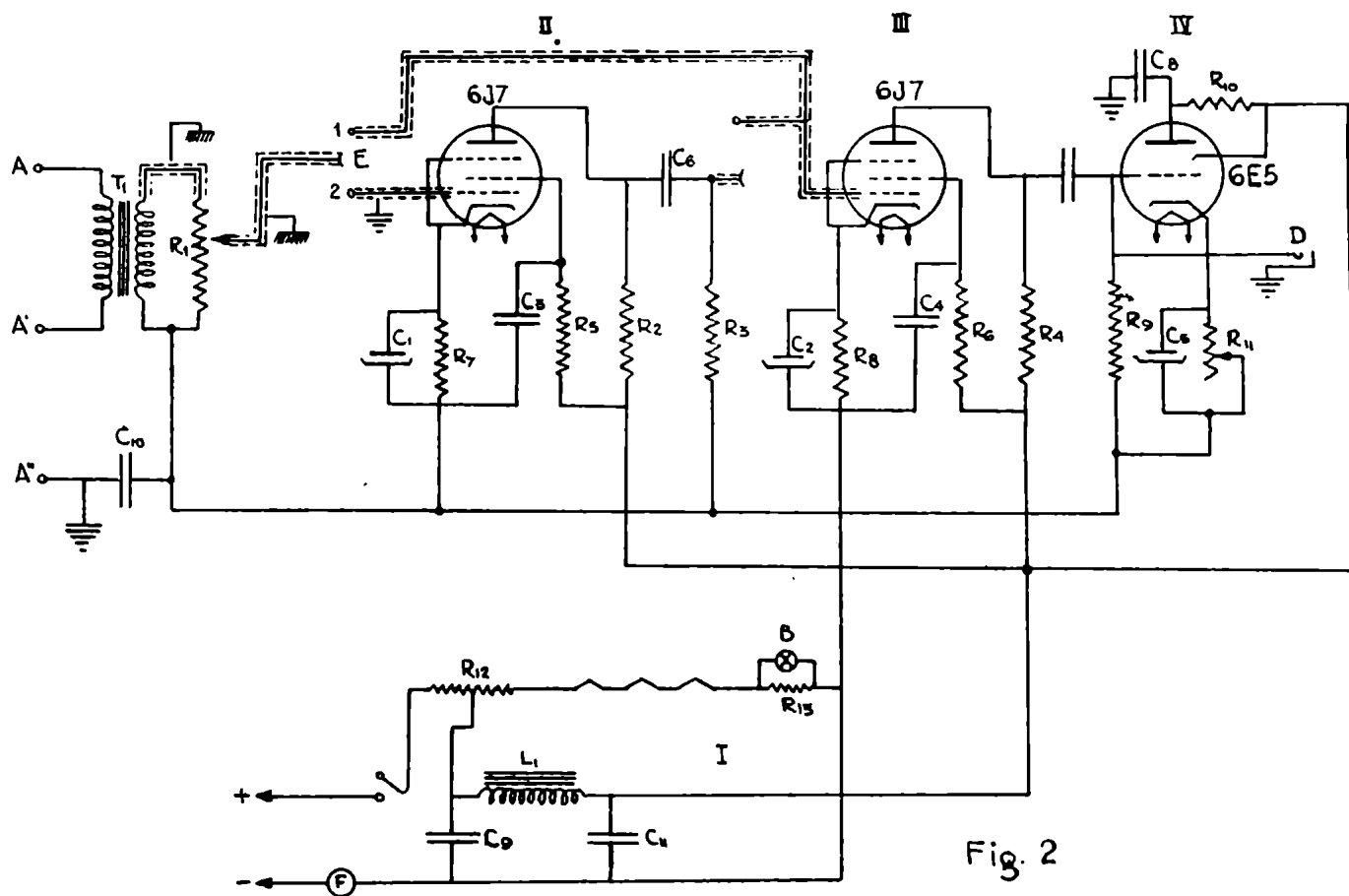


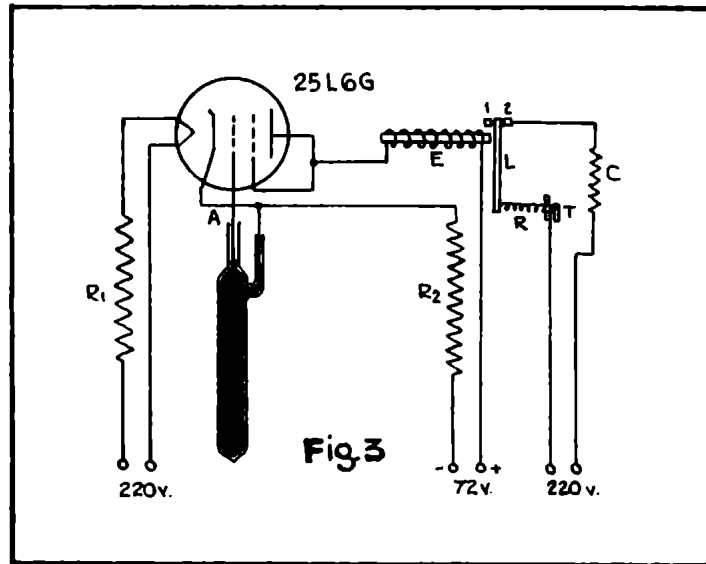
Fig. 2

T₁: 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. L₁: Impedancia de filtro de 30 henrios y 40 miliamperios. R₅: Potenciómetro de 0,5 megohmios, 1 vatio. R₂, R₃ y R₄: Resistencias de 0,5 megohmios, 1 vatio. R₅ y R₆: Resistencia de 3 megohmios, 1 vatio. R₇ y R₈: Resistencias de 2200 ohmios, 2 vatios. R₉ y R₁₀: Resistencias de 1 megohmio, 1 vatio. R₁₁: Reostato de 5000 ohmios, 1 vatio. R₁₂: Resistencia de 650 ohmios, 75 vatios. R₁₃: Resistencia de 30 ohmios, 10 vatios. C₁ y C₂: Condensadores electrolíticos de 25 μ F, 50 voltios de aislación y de trabajo. C₃, C₄ y C₅: Condensadores de 0,05 μ F, 400 voltios de aislación y de trabajo. C₆: Condensadores 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.

de muchas lecturas en poco tiempo, realización de las medidas en un ambiente no libre de ruidos. 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 dos 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 pulsatil de intensidad mucho mayor que la que le dió origen, produciéndose la caída de potencial entre los puntos B y B' que están reunidos a la grilla y al cátodo de la válvula 6E5 que es el indicador visual de "cero" del puente de conductividad.-

TERMOSTATO

Fué empleado un termostato de agua de 25 litros de capacidad, aislado exteriormente con felpa, provisto de un agitador de paletas accionado por un motor de 1/4 HP de potencia, con reductor de velocidad. El dispositivo de termoregulación constituido por un termoregulador 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 se funda en la utilización de la válvula 25 L6G y su funcionamiento es el siguiente: Cuando la superficie libre del mercurio del termoregulador toca el alambre A, éste adquiere un potencial eléctrico prácticamente igual al del cátodo de la válvula 25 L6G 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,



R_1 : resistencia de 700 ohmios, 75 vatios

R_2 : resistencia de 480 ohmios, 10 vatios

cuando A se separa del mercurio, la intensidad de 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 modo que el electroimán haga apoyar a L, alternativamente sobre los topes 1 y 2 cuando la intensidad de la corriente de placa es alta o baja.-

S O L U C I O N E S

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

La determinación de la constante de la célula se efectuó con una solución $\approx 0,01 \text{ N}$ de ClK de conductividad "standard" preparada de acuerdo con las indicaciones de Jones y Prendergast (7) utilizando ClK "C.P.Baker's Analysed" y efectuando la reducción al vacío de todas las pesadas.-

La solución de HONa fué preparada por acción de sodio "Merck para análisis" sobre el agua, debajo de una capa de éter etílico, de acuerdo con la técnica recomendada por Jeffery y Vogel (8). La solución $\approx 0,2 \text{ N}$ así obtenida se valoró por triplicado en ácido oxálico "Kahlbaum para análisis" purificado con la técnica de Kolthoff y Sandell (9) 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 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

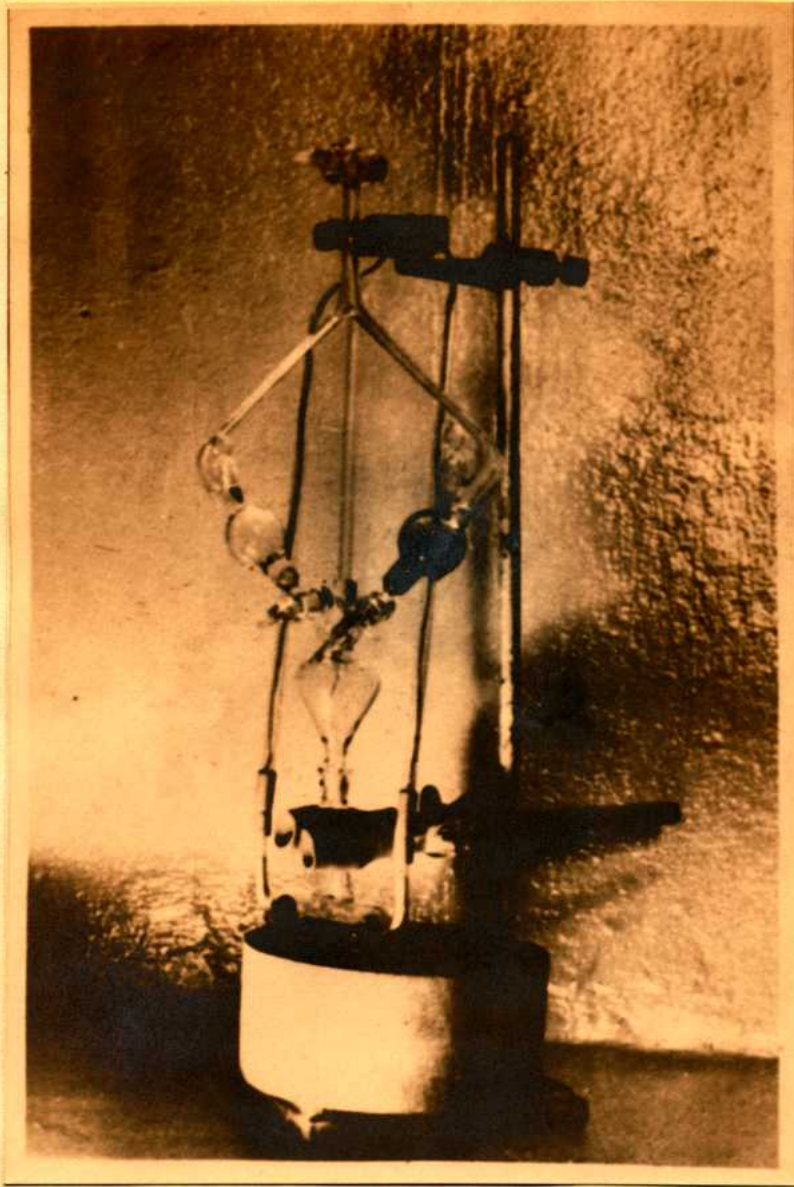
con gomas purificadas a una bureta especial controlada en el Laboratorio. La solución de oxalato de etilo y potasio 0,005 M se preparaba en el momento de realizar las experiencias, pesando $0,0780 \pm 0,2$ mg de oxalato de etilo y potasio y disolviendo en agua en un matraz controlado de 100 ml. de capacidad. El oxalato de etilo y potasio utilizado fué preparado en el laboratorio de Orgánica en 1944 de acuerdo a la técnica indicada en el trabajo de R.Nielsen (10) (11).-

DISPOSITIVO PARA LA REACCION

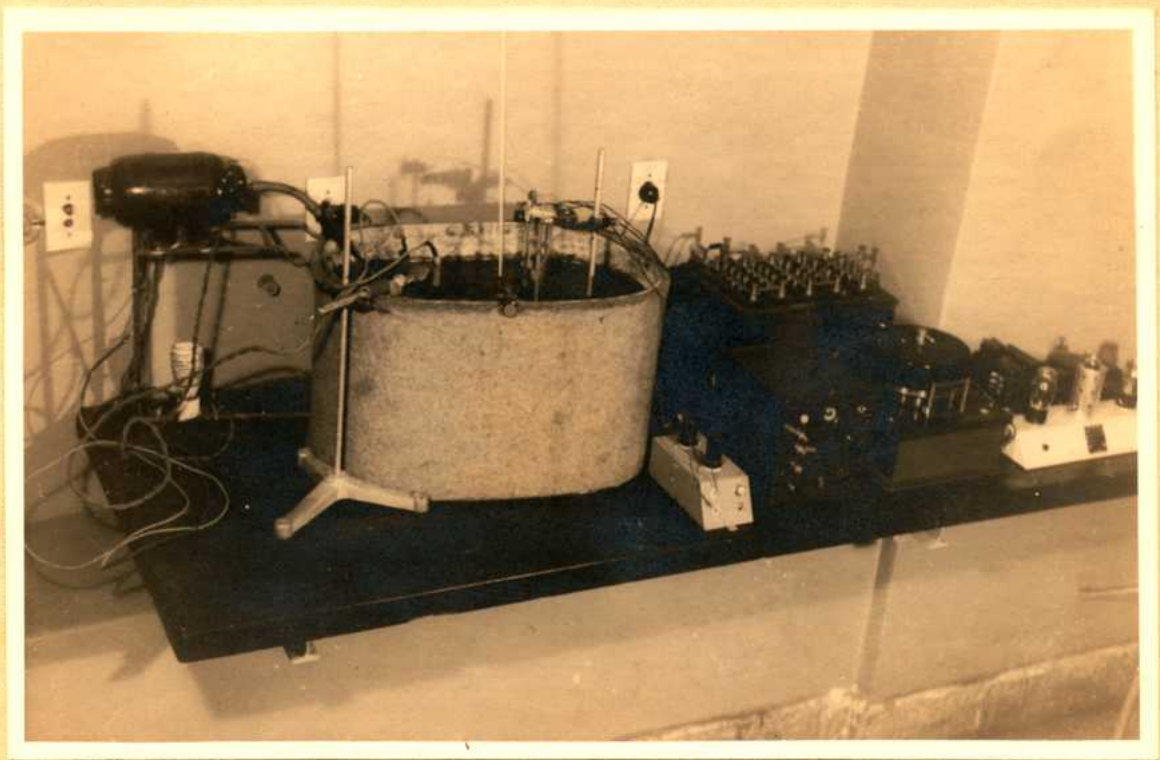
Se utilizó un aparato ideado especialmente para cumplir las exigencias de la experiencia con el que se realizan dentro del baño termostato las siguientes operaciones: Termostatización de las soluciones de los reactivos, mezcla de las mismas, de manera que en todo momento los caudales de solución escurridos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

TECNICA DE LAS MEDIDAS

La célula de conductividad y el aparato especial secados con aire caliente, filtrado, se adosan como indica la fotografía 1 y en seguida con la llave 1 abierta se colocan en las bolas $17.3 \pm 0,05$ ml. de soluciones 0,005 M de ^{COOK}COOET 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



Fotografía N° 1



Fotografía N° 2

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 90 minutos de termostatación, establecidas las pertinentes conexiones al puente de medida tal como muestra la fotografía II y cerrados los circuitos del "ojo eléctrico" y del audioscilador con anticipación, la experiencia se inicia abriendo la llave 1 poniendo simultáneamente en funcionamiento un cronómetro al 1/5 de segundo con dos agujas. Anotando el tiempo τ , requerido por las soluciones en pasar a la célula, la marcha de la reacción se sigue determinando simultáneamente la lectura l , del tambor de Kolhrausch correspondiente al cierre del "ojo eléctrico" (equilibrio del puente) y el tiempo t , en el cronómetro.-

Durante los primeros 15 minutos se realizan 35-40 determinaciones simultáneas de l y de t , y luego otras 15-20 lecturas; el valor l_f correspondiente al estado final del sistema se determina al día siguiente como promedio de 20-30 lecturas de l .-

DATOS Y CALCULOS

Aplicando el procedimiento anteriormente descrito se realizaron 22 experiencias. Damos como ejemplo el conjunto de datos correspondientes a la experiencia N° 18 que se realizó el día 24 de Marzo de 1947 y los valores de F_t , $(F_t - F_f)$ y t ($F_t - F_f$) que se requirieron para construir el gráfico que permite conocer k . Los valores de t que figuran en el cuadro se obtienen descontando $\frac{\tau}{2}$ a las lecturas del cronómetro.-

La composición de las soluciones fué calculada en moles de soluto por litro de solución (concentración a), efectuando la reducción de todas las pesadas al vacío y adoptando los pesos ató-

P O P N A N A

micos internacionales de 1941.-

Para la representación gráfica se usaron los datos obtenidos hasta los 20-25 min.-

El gráfico adjunto corresponde a la experiencia N° 18 resultando la pendiente p de la recta igual a $- 0,0594$ y $k = 23,8$ $\text{mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$

EXPERIENCIA N° 18

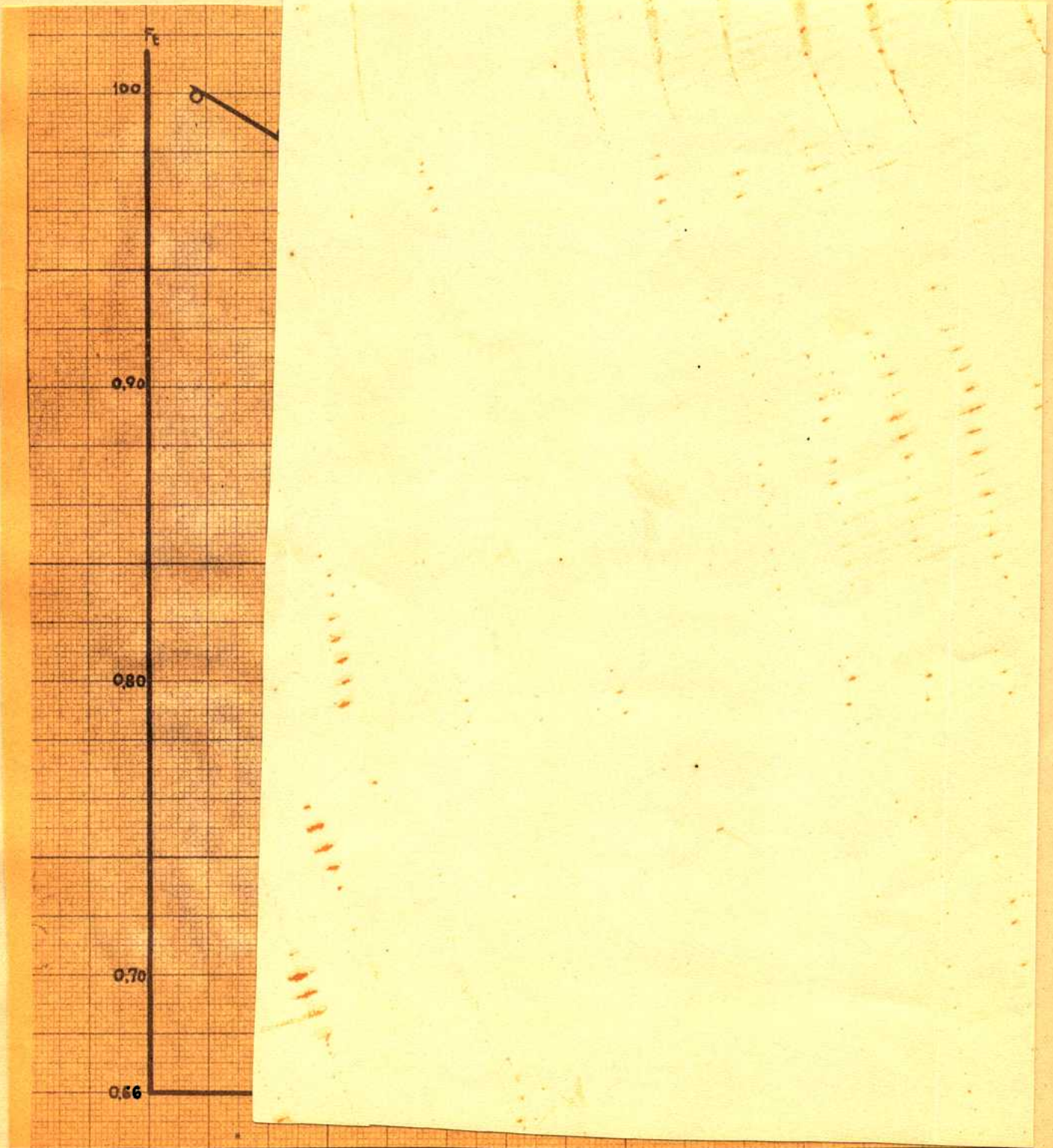
$$R_p = 1700 \text{ n} \quad \tau = 22,6 \text{ seg} \quad \begin{matrix} m_{\text{COOK}} = m_{\text{HONa}} = a = 0,0025 \\ \text{COOEt} \end{matrix}$$

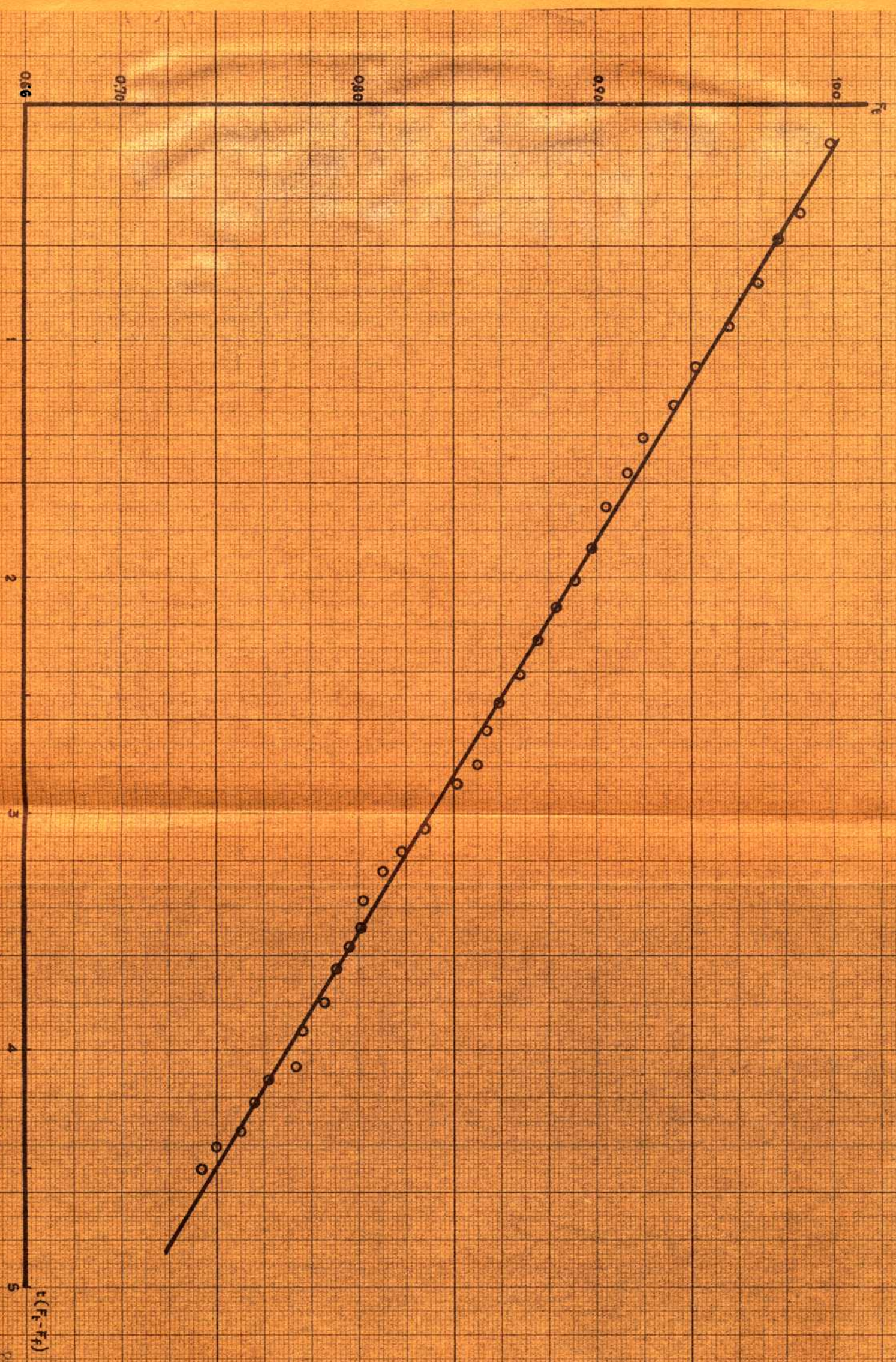
$$l_f = 2987 \quad F_f = 0,4259$$

t	l	Ft	Ft - Ff	t(Ft-Ff)
0,28	4993	0,9972	0,5713	0,1599
0,81	4963	0,9853	0,5594	0,4531
1,03	4940	0,9764	0,5505	0,5670
1,40	4915	0,9668	0,5409	0,7573
1,76	4886	0,9554	0,5295	0,9319
2,15	4848	0,9409	0,5150	1,1072
2,50	4824	0,9318	0,5059	1,2647
2,85	4789	0,9189	0,4930	1,4050
3,20	4770	0,9120	0,4861	1,5555
3,56	4747	0,9036	0,4777	1,7006
3,96	4730	0,8975	0,4716	1,8675
4,33	4710	0,8904	0,4645	2,0112
4,66	4687	0,8823	0,4564	2,1268
5,06	4664	0,8741	0,4482	2,2679
5,45	4646	0,8676	0,4417	2,4072
5,83	4622	0,8592	0,4333	2,5261

t	l	Ft	Ft - Ff	t(Ft-Ff)
6,20	4604	0,8531	0,4272	2,6486
6,58	4594	0,8497	0,4238	2,7886
6,93	4567	0,8405	0,4146	2,8731
7,30	4542	0,8322	0,4063	2,9659
7,66	4525	0,8265	0,4006	3,0686
8,08	4498	0,8175	0,3916	3,1641
8,50	4473	0,8094	0,3835	3,2597
8,91	4460	0,8050	0,3791	3,3778
9,26	4450	0,8018	0,3759	3,4808
9,65	4431	0,7956	0,3697	3,5676
10,01	4413	0,7908	0,3649	3,6526
10,60	4397	0,7847	0,3588	3,8032
11,21	4370	0,7760	0,3501	3,9246
11,75	4360	0,7729	0,3470	4,0772
12,28	4324	0,7617	0,3358	4,1236
12,83	4303	0,7553	0,3294	4,2262
13,43	4286	0,7500	0,3241	4,3526
14,08	4252	0,7397	0,3138	4,4183
14,68	4230	0,7331	0,3072	4,5097
15,33	4204	0,7253	0,2994	4,5898
15,88	4181	0,7184	0,2925	4,6449
16,60	4163	0,7131	0,2872	4,7675
17,30	4142	0,7070	0,2811	4,8630
18,00	4120	0,7007	0,2748	4,9464
18,76	4106	0,6966	0,2707	5,0783
19,63	4090	0,6920	0,2661	5,2235

t	l	Ft	Ft - Ff	t(Ft-Ff)
20,41	4069	0,6859	0,2600	5,3066
21,30	4000	0,6666	0,2407	5,1269
22,16	3989	0,6635	0,2376	5,2652



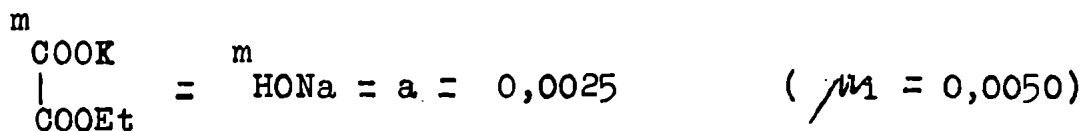


RESULTADOS

Para el cálculo del valor más probable de k se tuvieron solamente en consideración aquellas experiencias en que los puntos representativos de los pares de valores F_t , $t(F_f - F_t)$ están sensiblemente alineados.

k_i	Δ_i	Δ_i^2	
23,8	0,0	0,00	$n = 10$
20,3	3,5	12,25	$k = 23,8$
21,5	2,3	5,29	$\sum \Delta_i^2 = 90,01$
28,1	4,3	18,49	
27,0	3,2	10,24	$e = \left(\frac{\sum \Delta_i^2}{n(n-1)} \right)^{\frac{1}{2}} = \pm 1.0$
24,8	1,0	1,00	
26,7	2,9	8,41	
18,7	5,1	26,01	
21,4	2,4	5,76	
25,4	1,6	2,56	

El valor más probable de k obtenido es:



$$k = 23,8 \pm 1,0 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$$

El valor obtenido por R.Nielsén mediante el método fotométrico es $k = 23 \pm 1,5$ a 20°C .

OBSERVACIONES

El empleo del ojo eléctrico como dispositivo indicador de equilibrio del puente ha resultado adecuado aunque en algunas

oportunidades se ha observado un comportamiento irregular que se manifiesta por la disminución de la sensibilidad y por cierres inseguros por lo que el mantenimiento en régimen del aparato de "cero" durante 1-2 horas antes de su empleo reduce la frecuencia de esas irregularidades. Consideramos conveniente la práctica previa del observador hasta familiarizarse con su uso para poder utilizarlo correctamente.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

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



en soluciones acuosas a una temperatura de $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

El valor más probable es:

$$\begin{array}{c} m \\ \text{COOK} \\ | \\ \text{COOEt} \end{array} = \begin{array}{c} m \\ \text{HONa} \end{array} = 0,0025 \quad k = 23,8 \pm 1,0 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

- b) Hemos verificado que el método gráfico adoptado para el cálculo de k de esta reacción es adecuado.
- c) Empleamos en el puente de conductividad un oscilador Transitron y un circuito indicador de equilibrio del puente que se funda en el empleo de un "ojo eléctrico".
- d) Hemos comprobado la eficacia del dispositivo de vidrio utilizado para la reacción (mezclador) con el que se pueden realizar las siguientes operaciones dentro del baño termostato: termostatización de las soluciones de los reactivos, mezcla de las mismas de manera que en un momento dado los caudales escurridos sean iguales, pasaje a la célula de conductividad donde tiene lugar la reacción.

Angélica R. Pérez

FOFBA

BIBLIOGRAFIA

- 1) - Skrabal y Matievic - Monatsh 39,765 (1918).
- 2) - Ralph Nielsen - J.Am.Chem. Soc. 58 206 (1936)
- 3) - H.A.Puente y A.L.M.Lelong - An.Asoc.Quím.Arg. 31 N° 59,5-22 (1943).
- 4) - Trabajo citado 3), figura 2.
- 5) - G.Jones y G.M.Billinger - J.Am.Chem.Soc. 57,280 (1935).
- 6) - F.Hovorka y E.A.Mendelhall - J.Chem.Ed. 16,239 (1939).
- 7) - G.Jones y M.L. Prendergast - J.Am.Chem.Soc. 59,731 (1937).
- 8) - G.H.Jeffery y A.J.Vogel - Phil Mag. 15,395 (1933)
- 9) - J.M.Kolthoff y E.B.Sandell "Text-booke of quantitative chemical analysis" (1943), página 554.
- 10) - Trabajo citado en (2).
- 11) - N.C.Qua y D.McLaren - J.Am.Chem.Soc.38 1803 (1916).
