

Tesis de Posgrado

Cinética de la saponificación del ión etil oxalato en soluciones acuosas

Lasarte de Quevedo, Julia E.

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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:

Lasarte de Quevedo, Julia E. (1952). Cinética de la saponificación del ión etil oxalato en soluciones acuosas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0710_LasartedeQuevedo.pdf

Cita tipo Chicago:

Lasarte de Quevedo, Julia E. "Cinética de la saponificación del ión etil oxalato en soluciones acuosas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0710_LasartedeQuevedo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

INSTITUTO DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE LA UNIVER-
SIDAD DE BUENOS AIRES.

CINETICA DE LA SAPONIFICACION DEL ION ETIL-
OXALATO EN SOLUCIONES ACUCASAS

Tesis: 710

Tesis para optar al título de Dra. en Química, realizada bajo
la dirección del Dr. Heberto A. Puente por Julie E. Lasarte de Quevedo

Agradezco a la Dra. Blanca G. Berinzeghi los pesados efectuados en el laboratorio de Microanálisis Orgánico y al Sr. Godofredo Klobassa la construcción del aparato de vidrio.

REF. A.

El importante problema de interpretar la influencia de ciertos sustituyentes en la reactividad de un grupo funcional orgánico respecto de una determinada reacción, ha merecido una gran atención por parte de los investigadores.

Desde el punto de vista teórico el gran avance ocurre desde hace un cuarto de siglo, merced a una progresista síntesis del conocimiento de las propiedades físicas y químicas de numerosas sustancias orgánicas, condensada en la teoría electrónica de la interacción eléctrica molecular formulada por la escuela inglesa de Lapworth, Robinson e Ingold.

Sin embargo, escapan a su campo de aplicación directa, algunos problemas de Química Orgánica física. De entre ellos, dos muy importantes:

- La relación entre las constantes de disociación K_1 y K_2 de un ácido.
- La razón entre las velocidades específicas K_1 y K_2 de saponificación de diéster y monoéster de un ácido dicarboxílico.

Con relación al problema a), cabe mencionar el aporte de la teoría electrónica de la escuela inglesa a un método semiempírico de cálculo de la constante de disociación de un ácido.

Una excelente síntesis de ese tratamiento y de los resultados obtenidos se halla en G.E.K. Branch y M. Calvin "The theory of Organic Chemistry", capítulo VI.

Si el valor de K_1 y de K_2 no dependiera del medio que rodea al ácido y no hubiera influencias intramoleculares, la aplicación de consideraciones estadísticas sencillas conduciría a la relación: $\frac{K_1}{K_2} = 4$.

Sin embargo se obtiene empíricamente $\frac{K_1}{K_2} > 4$.

Cronológicamente el primer intento de interpretar esos resultados se debe a Bjerrum (1). Su muy sencillo tratamiento consiste en considerar que la ionización del segundo H carboxílico se realiza en el campo eléctrico del grupo-COO- presente en el ion del ácido $\text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$.

Bjerrum iguala el trabajo eléctrico necesario para separar el protón con la energía libre "extra".

Esta energía libre "extra" está dada por la expresión:

$$\Delta F = -k_B T \ln \frac{K_1}{4K_2} \quad ; \quad k_B = \text{cte. de Boltzmann.}$$

Por otra parte el trabajo eléctrico ω de separación del segundo protón está dado por:

$$\omega = \frac{e^2}{Dr}$$

siendo: e = carga eléctrica elemental.

D = la constante dieléctrica del solvente

r = distancia entre los carboxilos, o más precisamente la distan-

REFRA.

cia entre los puntos en que puede suponerse concentradas las cargas netas del anión divalente.

Resulta así:

$$\ln \frac{K_1}{4K_2} = \frac{e^2}{k_{\beta} TDr}$$

Con los datos experimentales de K_1 y K_2 para diversos ácidos dicarboxílicos pueden calcularse los respectivos valores de r . Aunque se observa un crecimiento regular de r con n (número de grupos $-\text{CH}_2-$), las predicciones son poco satisfactorias por lo siguiente:

- a) Para los ácidos oxálico y malónico, así como para los ácidos alquil sustituidos, los valores de r son muy bajos e incompatibles con los resultados de su estructura molecular.
- b) La influencia del solvente sobre la relación $\frac{K_1}{4K_2}$ está mal representada por esa fórmula.

El problema fué retomado por Gane e Ingold (2) quienes señalaron que la teoría de Bjerrum es demasiado simplificada y no toma en consideración las polarizaciones internas provocadas por la carga del ion creado en la ionización ni las variaciones del campo eléctrico en el medio próximo al ion que no pueden describirse con la constante dieléctrica macroscópica del solvente.

En el tratamiento electrostático de Ingold se atiende muy especialmente al cálculo del efecto de las moléculas del solvente que rodean al ion (electrostricción) sobre el campo eléctrico local.

Así se puede calcular analíticamente y mediante tablas el valor de ω como función de r .

Los valores de r que así pueden calcularse para diferentes ácidos $\text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n=0$ a $n=7$), concuerdan muy satisfactoriamente con los que resultan de modelos moleculares plausibles de esas moléculas. En cambio no hay concordancia entre los correspondientes pares de valores de r para los ácidos alquilsustituidos.

Un replanteo del problema fué realizado por Kirkwood y Westheimer (3).

El punto de partida de este tratamiento es la teoría estadística general de Kirkwood para el cálculo de algunas propiedades termodinámicas de iones con distribuciones de cargas diversas (4).

Además toma en cuenta el efecto inductivo de polarización de la "molécula" del ácido producido por el campo eléctrico del ion.

Tal influencia equivale a considerar que las líneas de fuerza del campo eléctrico además de atravesar al solvente, cruzan la molécula y ello importa asignar a cada molécula un número que aproximadamente podría llamarse "constante dieléctrica interna".

La teoría de Kirkwood y Westheimer se desarrolla en dos partes: la primera se refiere a modelos moleculares esféricos, la segunda a

"moléculas elipsoidales".

Nos referiremos exclusivamente a la primera parte de la teoría.

Para mantener la forma de las ecuaciones de Bjerrum y de Gane-Ingold, Kirkwood y Westheimer expresan su fórmula así:

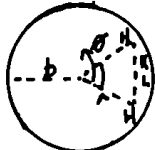
$$\ln \frac{K_1}{4K_2} = \frac{e^2}{k_A T D E r_k}$$

Con r_k , se indica aquí la distancia entre los átomos de H carboxílicos arbitrariamente colocados en los terminales de la línea extendida de la unión C-OH.

D_E es un parámetro llamado "constante dieléctrica efectiva".

De la teoría resulta: $\frac{1}{D_E} = \frac{F_1}{D} + \frac{F_2}{D_1}$, siendo D la constante dieléctrica del solvente.

Con F_1 y F_2 se indican funciones explícitas de los parámetros $\cos \theta$, r , b , determinados por el siguiente modelo molecular:



D_1 es el valor correspondiente al soluto líquido. Kirkwood y Westheimer adoptan $D_1 = 2,0$.

Para la utilización de esta ecuación se fija arbitrariamente $D_1 = 2,0$ para cualquier ácido, se calculan F_1 y F_2 y luego se obtiene el valor de r_k que satisface la ecuación.

Por otra parte se calculan valores r_k máx. y r_k mín. que corresponden al máximo valor de r_k correspondiente a la mayor extensión de la molécula del ácido compatible con los ángulos de uniones y de las distancias interatómicas y al mínimo valor adoptado como promedio cuadrático de los valores de r_k calculados en el supuesto de rotaciones libres en todas las uniones respectivamente.

Resulta así que todos los valores de r_k calculados son intermedios entre r_k máx. y r_k mín. y en muy satisfactorio acuerdo con los valores observados para los ácidos $\text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n=0$ a $n=6$) y los alquil sustituidos dimetil malónico y tetrametil succínico. Los valores de r para los ácidos de $n=2$ concuerdan con los obtenidos mediante la ecuación de Ingold. A pesar de este progreso Tyrer y Jones señalaron que es inadecuada como expresión de la dependencia de $\frac{K_1}{4K_2}$, de T y D en solventes mixtos, y esto se atribuye a lo insuficiente $\frac{K_1}{4K_2}$ de las interacciones específicas entre el solvente y el soluto molecular y iónico.

El progreso en el tratamiento teórico del problema ha sido realizado mediante dos caminos metódicamente complementados, uno funda-

absoluta de la velocidad de reacción y del mecanismo de saponificación de ésteres.

En su estudio experimental acerca de la saponificación de ésteres carboxílicos, Ingold demostró que el cociente K_1/K_2 , era el mismo para los ésteres metílico y etílico de los ácidos succínico, glutárico y adípico. Además una consideración estadística sencilla muestra que K_1/K_2 sería igual a 2 en ausencia de toda influencia electrostática del medio. Sin embargo se verifica en todos los casos $K_1/K_2 > 2$. Además ese cociente disminuye cuando aumenta n (número de grupos $-\text{CH}_2-$).

Este resultado sugiere interpretar esa desigualdad atribuyéndola al grupo electrostático sobre el ion OH^- debida a la carga negativa del ion $\text{COOR}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$.

Por otra parte el resultado de las experiencias de Ingold se interpreta claramente mediante el mecanismo aceptado de la saponificación de los ésteres. Se admite que la reacción se inicia con un ataque del reactivo nucleófilo OH^- al grupo carbonilo de la función éster carboxílico.

Resulta así que la unión OR^- que varía cuando $\text{R} = \text{Me}$ o $\text{R} = \text{Et}$, no participa en el estado intermedio del proceso (complejo activado).

Indica con r' la distancia entre el centro de la carga del ion $\text{COOR}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ y el foco de la unión $\text{OH}^-\cdots\text{C}=\text{O}$ en el complejo activado. Ingold considera que la diferencia de energía libre correspondiente a los estados intermedios (diéster $-\text{OH}$) y (monoéster $-\text{OH}$) está dada por:

$$\frac{-e^2}{Dr'} - k_B T \ln \frac{K_1}{K_2}$$

Con los valores experimentales de K_1/K_2 se calculan los respectivos valores de r' .

El cuadro adjunto de los valores de r (distancia interprotónica del ácido AH_2) y de r' correspondientes:

	r (en Å)	r'
Acido succínico	5,87	5,62
" glutárico	6,84	6,83
" adípico	8,36	8,30

Se verifica pues: $r \approx r'$.

Este importante resultado puede ser interpretado mediante la teoría absoluta.

Indiquemos con K_1^x y K_2^x las constantes de equilibrio correspondientes al equilibrio entre el complejo activado x , el éster y el ion OH^- . K_1^x y K_2^x se refieren respectivamente al diéster y al monoéster. Entonces:

$$K_1^x = \frac{a_x^x}{a_1 \cdot a_{OH^-}} = \frac{C_x^x}{C_1 \cdot C_{OH^-}} \cdot F_1$$

$$K_2^x = \frac{a_{2x}^x}{a_2 \cdot a_{OH^-}} = \frac{C_x^x}{C_2 \cdot C_{OH^-}} \cdot F_2$$

Con F_1 y F_2 se indican los factores cinéticos de actividad determinados por los coeficientes de actividad de los reactivos y de x y que dependen del medio en que ocurre la reacción (constante dieléctrica D , fuerza iónica μ y temperatura T).

Por otra parte se cumple:

$$k_1 = \frac{k_{\epsilon} T}{n} \cdot K_1^x$$

$$k_2 = \frac{k_{\epsilon} T}{n} \cdot K_2^x \quad \dots \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{K_1^x}{K_2^x}$$

El cociente:

$$\frac{k_1}{2k_2} = \frac{K_1^x}{2K_2^x} = \frac{1}{2} \left(e^{-\frac{\Delta F_1^x}{k_B T}} \cdot e^{\frac{\Delta F_2^x}{k_B T}} \right)$$

$$= \frac{1}{2} e^{\frac{\Delta F_2^x - \Delta F_1^x}{k_B T}} = \frac{1}{2} e^{-\frac{\Delta F_1^x - \Delta F_2^x}{k_B T}}$$

ΔF_1^x y ΔF_2^x representan las energías libres de activación correspondientes a las reacciones con el diéster y con el monoéster respectivamente. Atribuyendo la diferencia $\Delta F_1^x - \Delta F_2^x$ exclusivamente al trabajo eléctrico de pasaje de un ion OH^- desde el complejo x con el diéster al complejo x con el monoéster resulta:

$$\Delta F_1^x - \Delta F_2^x = - \frac{e^2}{Dr^*}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{e^2}{k_B T D r^*}$$

r^* tiene el significado asignado por la fórmula de Ingold. Se llega así mediante la teoría absoluta a la fórmula fundamental de la teoría de Ingold.

Resulta pues recíprocamente y en primera aproximación, la fórmula de Ingold acerca de las relaciones:

$$\frac{K_1}{4K_2} \quad \text{y} \quad \frac{k_1}{2k_2}$$

Como ya señala Ingold, sus fórmulas dan una aproximación grosera cuando se aplican a los ácidos oxálico y malónico así como a sus ésteres. Ello es atribuido al hecho de que las relativamente importantes

influencias polares transmitidas por el interior de las moléculas (efecto inductivo) no son consideradas en su tratamiento.

Resultaba pues muy interesante investigar si era posible una extensión de la teoría de Kirkwood-Westheimer al tratamiento de la cinética de saponificación de los ésteres de los ácidos dicarboxílicos.

Una investigación de Westheimer y colaboradores acerca de las velocidades de saponificación de los ésteres etílicos de los ácidos malónico y adípico en soluciones acuosas (solvente A) y en solvente mixto (solvente B) (H₂O 20%, EtOH 80%) arrojó los siguientes resultados.

	solvente A (r_k^i en A°)		solvente B.
Adipatos	8,20	8,25
Malonatos	4,90	5,15

Los correspondientes valores de r_k son: 7,75 A° y 4,10 A° respectivamente para los ácidos adípico y malónico.

Los valores de r_k^i obtenidos con los adipatos son concordantes con los correspondientes r_k de la teoría de Kirkwood y con los de la fórmula de Ingold.

En cambio la concordancia es pobre en el caso de los malonatos. Esto se atribuye a que no se puede adoptar un modelo molecular para el ácido malónico que pueda ser físicomatemáticamente analizado de manera satisfactoria.

En la teoría de Kirkwood-Westheimer, se adopta como modelo del ácido malónico un elipsoide de dimensiones algo arbitrarias.

En lo que respecta al ácido oxálico y sus ésteres parece más legítimo verificar si es posible aplicar la teoría de Kirkwood-Westheimer, dado que un modelo esférico representa una aproximación muy adecuada para el tratamiento físicomatemático de sus propiedades físico-químicas.

Este ha sido el punto de vista adoptado al encarar la realización del presente trabajo.

PORTE EXPERIMENTAL.

La reacción corresponde a la siguiente ecuación:



Se ha estudiado mediante determinaciones de la F.E.M. de la pila:

$\text{H}_2 (p^{\circ} = 1 \text{ atm}) / \text{H}^+, \text{ClK}, \text{Cl}_2\text{Hg}_2 / \text{Hg}$ a diversos tiempos t a 25°C , utilizando soluciones de iguales concentraciones de oxalato de etilo y potasio o HONa.

Instrumental:

Potenciómetro de Leeds y Northrup, modelo K1, n° 216838.

SENSIBILIDAD: sensibilidad: corresponde un desplazamiento de una división para una variación de 0,1 mV.

Aparato de vidrio. Fue expresamente ideado y permite la realización de todas las operaciones en el interior del termostato.

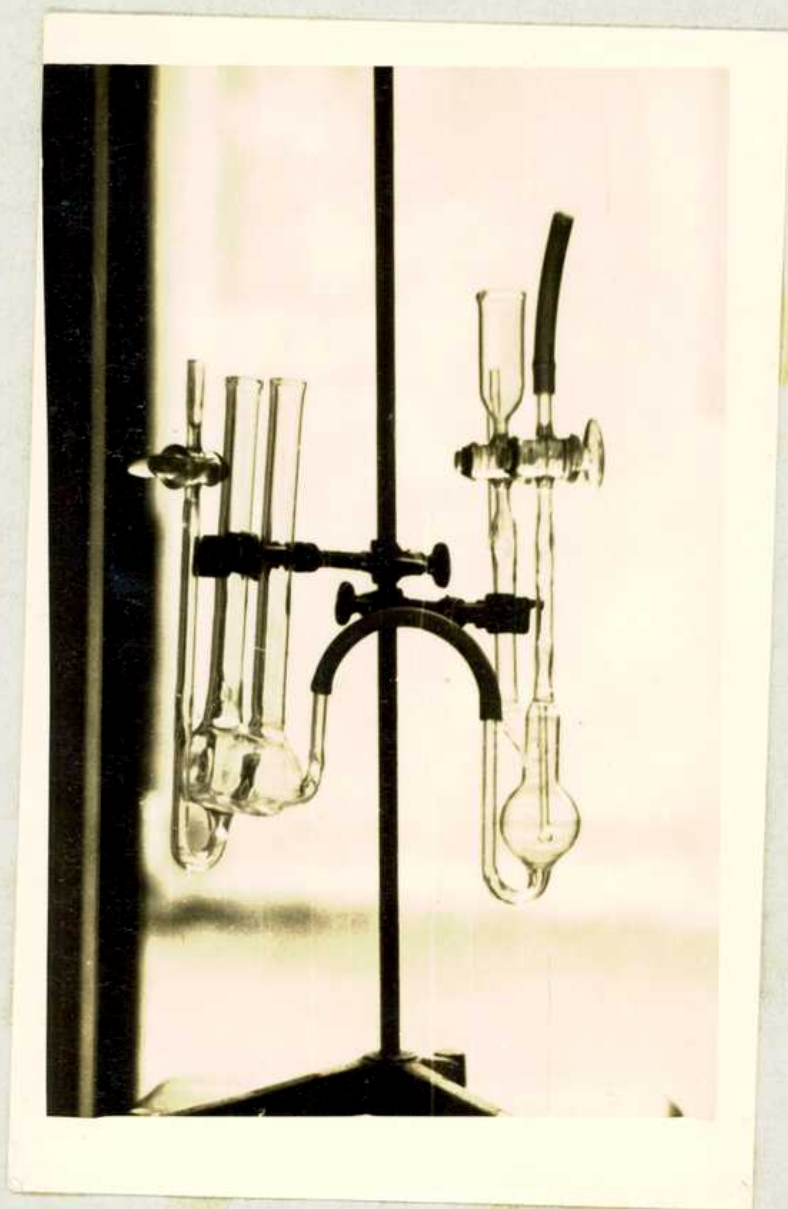
Las soluciones de éster y álcali se saturan con H_2 en recipientes separados.

El recipiente destinado a la solución de éster es un matracito provisto de un tubo capilar burujeador, terminado en su parte inferior en una esferita provista de pequeños orificios.

El correspondiente al HONa (aq) se utiliza para mezclar las soluciones ya saturadas y además como recipiente para la pila. Tiene la forma de una célula corriente provista de dos tubos superiores para ambos electrodos y un tubo inferior que desemboca debajo del tubo de H_2 por el cual se realiza la entrada de gas. Un sifón que desemboca lateralmente provisto de una pinza que se retira en el momento oportuno, permite la mezcla de ambas soluciones. Este se lleva a cabo por arrastre del éster mediante corriente de H_2 que se hace pasar por dicho sifón mediante un simple juego de llaves.

El tiempo de mezcla no sobrepasa los 2 segundos.

Electrodo de hidrógeno. Es de modelo simple. Consiste en una lámina de platino de 1 cm² de superficie soldada a un alambre de Pt previamente platinado para asegurar una perfecta soldadura con el vidrio y a su vez soldado a un alambre de cobre electrolítico. Ambos alambres van cubiertos por un alambre de vidrio de Pb (tipo cristal). Una vez construido el electrodo se recubre con vidrio fundido la unión lámina de platino-alambre de platino, para evitar el ataque y fácil rotura de este último en las distintas operaciones de limpieza del electrodo. La parte superior del electrodo se suelda con lacre para evitar la entrada de humedad y se asegura que la soldadura alambre-cable esté bien protegida para evitar variaciones de potencial en las medidas.



8.

Para el platinado seguimos la técnica indicada por Venossi (7) aceptándola a nuestro caso.

Para medidas en medio alcalino no es imprescindible la electrolysis posterior en medio sulfúrico.

Es fundamental:

1º) El uso de láminas de platino de aspecto brillante y no atacado aun por el agua regia. Clark (8) destaca que los electrodos con la lámina atacada dan por retirados de uno o dos dan potenciales anormales.

2º) Realizar una limpieza escrupulosa de la lámina mediante agua regia caliente y enjuague con agua destilada. No es conveniente la técnica que consiste en introducir el electrodo en alcohol y luego someterlo a la acción de la llama.

3º) Mantener siempre los electrodos sumergidos en agua destilada.

4º) Mantener los electrodos suspendidos y no apoyados.

Hemos observado que el platinado debe realizarse a una temperatura de 12°C-13°C como mínimo, para obtener una superficie oscura. A temperaturas más bajas se obtiene un platinado de color gris que no es óptimo para realizar las medidas. En estos casos conviene calentar ligeramente la solución de ácido cloroplátinico.

Este electrodo se introduce en el tubo izquierdo de la célula y la saturación con hidrógeno se asegura mediante un tubo de burbujeo que descansa debajo del electrodo.

Fuente de hidrógeno. Hemos utilizado H₂ comercial provisto de un tren adecuado de purificación. Este está formado por: 2 frascos de NaOH alcalino: 5 g de H₂O₂; 2,5 g de NaOH en 100 cc de H₂O 3 frascos de pirogalato alcalino así preparados: 50 g HOK en 100 cc de H₂O más 5 g de pirogalol (Handbook).

Estos frascos contienen perlas para evitar el paso de grandes burbujas.

1 frasco de Cl₂Hg eq: 3%.

3 frascos de NO₂Hg eq: 2%.

2 frascos conteniendo muestras de las soluciones de éster y álcali utilizadas en la reacción.

El contenido de estos tubos será renovado en cada experiencia.

Se estudió el comportamiento del electrodo frente a diversos buffers de pH diferente. Con una solución 0,1 N de HOKe los resultados coinciden en la tercera cifra decimal con los registrados por Leeds y Northrup (9) cuando el electrodo de calomel ha sido cuidadosamente preparado utilizando argos purificados.

Se obtiene constancia en las lecturas después de 20 minutos de burbujeo regular.

Electrodo de calomel y saturado. Consta de un tubo provisto de un ensanchamiento inferior que forma un anillo al cual se colocan el mercurio y pasta de calomel recubiertos por la solución acuosa saturada de ClK .

A unos 2 cm. del borde inferior se practica un pequeño orificio que se cubre con un anillo esmerilado. El contacto electrolytico se establece mediante la delgada lámina de líquido entre las superficies esmeriladas.

El electrodo debe mantenerse sumergido en agua destilada. Otra precaución importante es evitar los bruscos cambios de temperatura que provocan salida de la solución saturada con obturación del orificio o formación de pequeños canales a lo largo del anillo, los que provocan una gran difusión.

El orificio no debe ser muy pequeño porque aumenta considerablemente la resistencia de la pila, ni muy grande porque el agregado de un nuevo electrolyto modifica la E.E.M. de la misma.

En nuestro caso se practicó un orificio de 0,5 mm de diámetro aproximadamente al cual se cubrió con un anillo esmerilado de 1 cm de largo que ajustaba ligeramente.

Otros tipos de electrodos de calomel ensayados presentaron inconvenientes por su gran resistencia o por permitir una gran difusión de la solución.

Termostato. Empleamos un termostato metálico de 50 l. de capacidad con agua, cubierto con un forro exterior de paco. Dicho termostato lleva adorado un motor de $\frac{1}{4}$ de HP provisto de un reductor de velocidad que acciona un agitador a paletas.

En la parte superior se ha fijado un tornillo que permite conectar una unión a tierra.

Recomregulador. Usamos uno de mercurio-soluzero con una gota de alcohol metílico en la parte superior, y un relevador electrónico que fué precisamente diseñado (10). Se obtiene así una constancia de temperatura del orden de $0,01^\circ\text{C}$ en el baño.

Droga y soluciones.

Clorato de etilo y potasio. Partimos de un clorato de etilo Mallinckrodt al cual sometimos a destilación tomando la fracción intermedia que destiló entre 72°C - 74°C a presión de 10 mm. Esta fracción fué sometida a redestilación hasta que dió reacción neutra al tornasol.

Con esta droga purificada y con KOK Mallinckrodt se preparó el clorato de etilo y potasio siguiendo la técnica indicada por Nielsen (11). Fueron consultados también los trabajos de W.C. Qua y D. de Laren (12)

La droga se mantuvo en desecador sobre Cl_2O_8 . Para preparar la solución, se pesaban en una microbalanza aproximadamente 0,1952 gr. con precisión de 0,0001 gr. para preparar 25 cm³ de solución 0,05M.

Esta solución se mantiene como stock para 6 días y de ella se toman diariamente 2,5 cm³ con pipeta de 2 cm³ graduada al 0,02 cm³ y se llevan a 25 cm³ en un matraco controlado.

HONa: A partir de HONa Merck pro analysis se preparó una solución 0,1 N que se guardó en frasco parafinado de 1 L. provisto de bureta especial y de un dispositivo para impedir la entrada de aire. A partir de dicho stock se preparaba en el momento 25 cm³ de solución 0,005 N, utilizando una pipeta de 2 cm³ graduada al 0,02 cm³ y controlado y un matraco controlado de 25 cm³.

De cada una de las soluciones de concentración 0,005 N se toman 20 cm³ para realizar la experiencia y el resto se coloca en los frascos lavadores finales del tren de purificación de hidrógeno.

Técnica de las medidas:

Como primera operación se conecta el potenciómetro de Leeds y Northrup con el acumulador, la pila Weston, y la unión a tierra con una hora de anticipación como mínimo, el comienzo de la experiencia. Así se asegura la estabilización del circuito antes de comenzar las lecturas. Luego se procede a conectar el dispositivo de termorregulación y el agitador que aseguran la constancia de la temperatura del baño a 25°C.

Luego se coloca el aparato seco con su correspondiente soporte en el baño y se introducen las soluciones en sus respectivos recipientes a fin de termostatizarlas. A continuación se colocan los electrodos en sendos tubos de la célula.

Las soluciones requieren aproximadamente 40 minutos para termostatizarse.

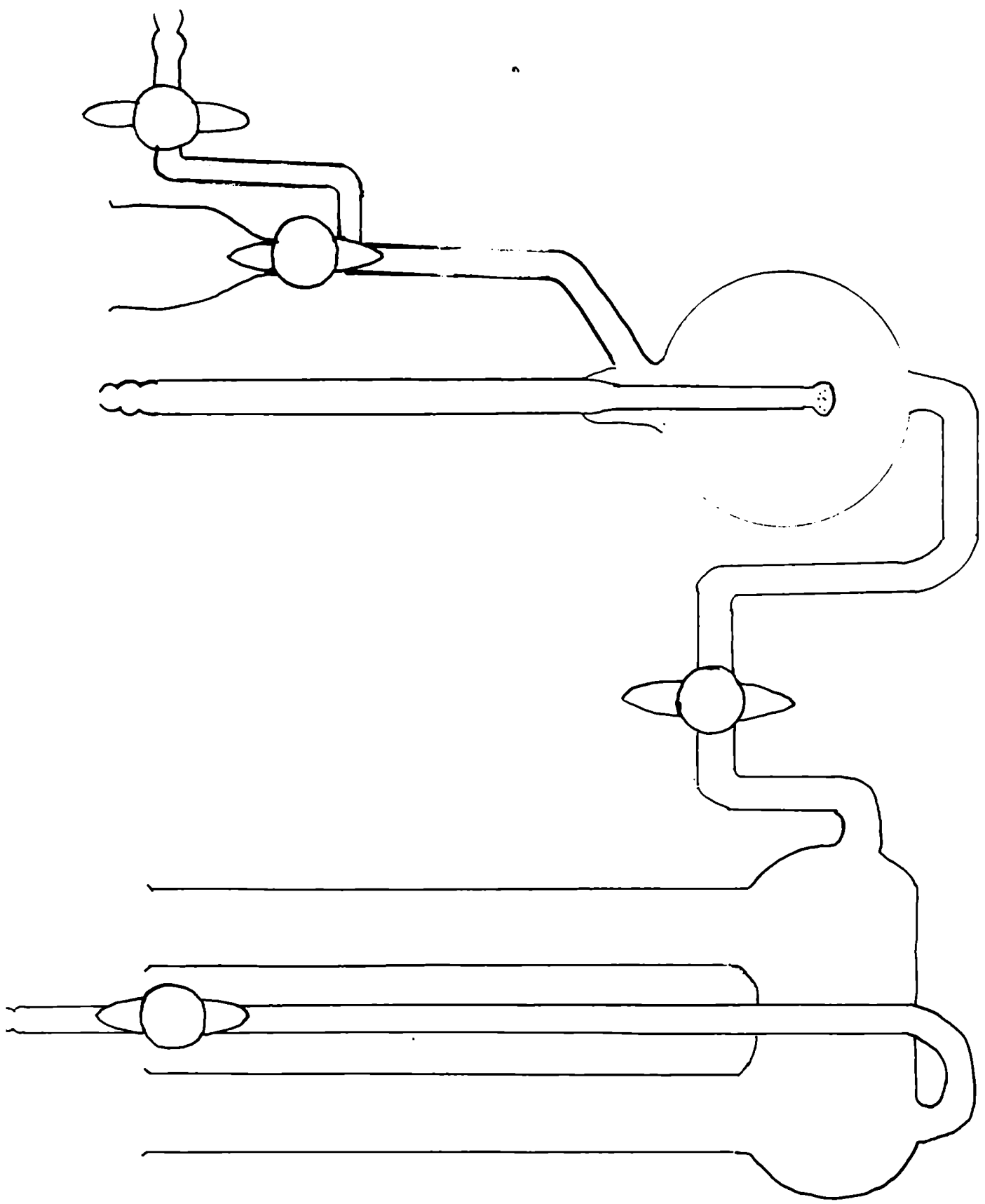
Finalmente se conecta el tubo de hidrógeno con el tren de purificación y cuando se ha asegurado un burbujeo adecuado, se une éste al aparato de reacción a fin de saturar las soluciones.

Con la solución de HONa se realizan las primeras lecturas de F.E.P. A los 15 minutos a 20 minutos se obtiene un valor constante que se tomará como referencia en los cálculos. A partir de este momento puede comenzarse la reacción. Se cierra la llave que permite el paso de H₂ a la célula y también se cierra la llave que permite la salida de hidrógeno desde el recipiente que contiene éter al exterior y se abre la llave que conecta ambos recipientes. El hidrógeno burbujea entonces solamente sobre el éter y la diferencia de presión así provocada hace pasar el éter a través del sifón hasta la célula. En esta última la mezcla se asegura por el burbujeo de hidrógeno. El tiempo de mezcla no es nunca superior a 2 segundos.

Se abre luego la llave que permite el burbujeo directo bajo el electrodo de platino y se cierran todas las demás. La salida de hidrógeno al exterior se efectúa por los tubos que contienen los electrodos.

Inmediatamente comienzan las lecturas. Dado que hemos observado que las correspondientes a los 3 minutos al comienzo de la reacción oscilan valores anormalmente altos, realizamos medidas de E. cada 2 minutos.

2



11.

Se realizan lecturas hasta los 25 minutos y una lectura final a los 30 minutos.

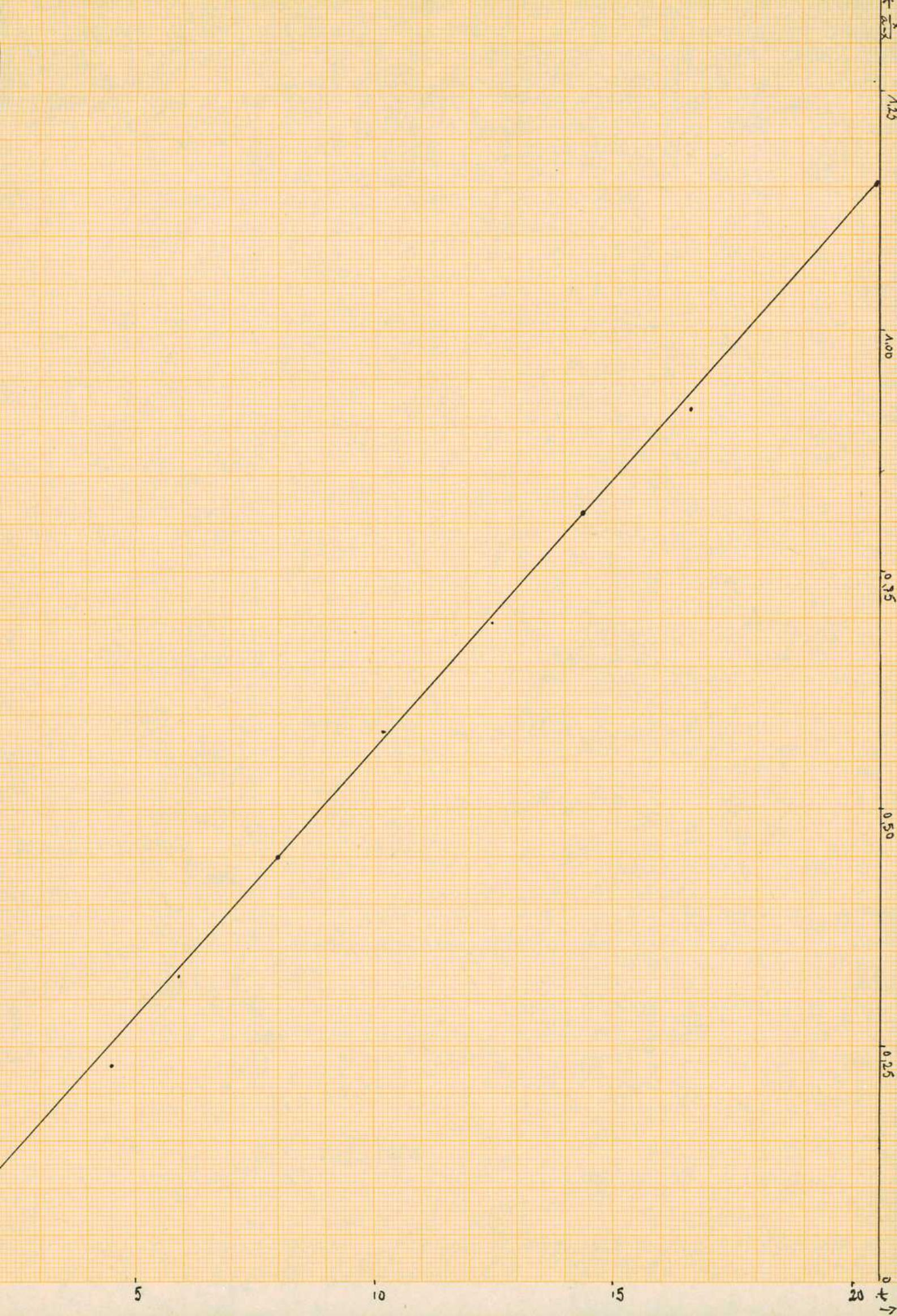
Aquí una serie típica correspondiente a la experiencia N°10

Experiencia N°10

$\rho_{\text{HONa}} = 22$

$E = 0,025 \text{ V.}$

E del sistema reaccionante en V.	t respecto $t_1 =$
0,9127	4 min. 25 seg.
0,9105	5 " "
0,9083	7 " "
0,9060	10 " "
0,9043	12 " "
0,9025	14 " "
0,9009	16 " "
0,8989	20 " "
0,8965	22 " "
0,8950	27 " "



Cálculos:

Como la reacción de 2º orden considerada tiene lugar a partir de concentraciones iniciales de los reactivos iguales a a , la fuerza iónica de la solución varía desde: $\mu_1 = 2a$ para $t = 0$ a $\mu_1 = 2(a-x)$ para $t = t'$ hasta $\mu_1 = 2a$ para $t = t_f$, cuando se alcanza el estado final.

La fuerza electromotriz E de la pila
 $\text{H}_2 (p=1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$
 está dada por la fórmula

$$E = E_r - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_r - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

$$= E_r - f \log a_{\text{H}^+} = E_r + f \text{ pH} \quad (1)$$

donde $f = 2,303 \frac{RT}{F}$

E_r representa el valor convencional del potencial de la semipila de calomel utilizada.

De (1) resulta:

$$E = E_r - f \log K_w + f \log a_{\text{OH}^-} = E' + f \log \gamma_{\text{OH}^-} (a-x) \quad (2)$$

$$E' = E_r - f \log K_w$$

La fórmula de Brønsted-Debye-Huckel,

$$\log k = \log k_0 + 2 A z_A z_B \mu^{1/2}$$

se transforma en:

$$\log k = \log k_0 + 2 A \mu^{1/2} \quad (3)$$

La integración de la ecuación:

$$v = \frac{dx}{dt} = k (a-x)^2$$

conduce a:

$$k = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x} \quad (4)$$

Realizando medidas de E a diversos tiempos t y hasta $t = t'$, cuando $x/a \approx 0,7$, como $a < 0,01$ se puede considerar en primera aproximación despreciables las variaciones de γ_{OH^-} por modificación de μ .

En este caso según (2):

$$E_t = E' + f \log \gamma_{\text{OH}^-} + f \log (a-x) = E'' + f \log (a-x) \quad (5)$$

$$E'' = E' + f \log \gamma_{\text{OH}^-}$$

El valor de E'' se determina midiendo E correspondiente a una concentración conocida de OHNa .

En nuestras experiencias hemos medido E para $C_{\text{OHNa}} = 2a$.

Para la experiencia N°10, resulta $E = 0,9354 \text{ V } (C_{\text{OHNa}})$

13.

y $E^0 = 1,0712$ v.

Se puede así calcular $(a-x)$ y x para los diversos tiempos t , lo que permite obtener el valor de k definido por la fórmula (4)

Se obtiene así la siguiente tabla:

Experiencia n°10

E	t	$a-x$	x	$\frac{x}{a-x}$
$E_0 = 0,9354$ $E^0 = 1,0712$	0	$2a = 0,0050$	0	
0,9124	4 min 25 seg	0,00204	0,00046	0,23
0,9105	5 " 55 "	0,00189	0,00061	0,32
0,9083	7 " 57 "	0,00173	0,00077	0,45
0,9060	10 " 10 "	0,00158	0,00092	0,58
0,9043	12 " 30 "	0,00148	0,00102	0,69
0,9025	14 " 25 "	0,00138	0,00112	0,81
0,9009	18 " 40 "	0,00130	0,00120	0,92
0,8989	20 " 32 "	0,00116	0,00134	1,15
0,8965	23 " 55 "	0,00109	0,00141	1,29
0,8950	27 " 30 "	0,00103	0,00147	1,43

$k = 22,17 \text{ min}^{-1} \text{ moles}^{-1}$, La fórmula (5) permite calcular $\log(ax)$ en función de t con los datos de E_t y por lo tanto $x = f(t)$.

(4): Siendo $A_t = 2a \pm x$, puede calcularse $A_t = F(t)$ y por (3) y

$$\log k = \log k_0 \pm 2A (2a \pm x)^{1/2} \quad (6)$$

$$\log k = -\log a - \log t \pm \log x - \log(a \pm x) \quad (7).$$

Iguando (6) y (7):

$$\log k_0 \pm \log a = -2A (2a \pm x)^{1/2} - \log t \pm \log x - \log(a \pm x) \\ = \log a k_0 \quad (8)$$

La verificación de la fórmula de Brønsted-Debye-Huckel conduce pues a demostrar que en cada experiencia, el valor:

$-2A(2a \pm x)^{1/2} - \log t \pm \log x - \log(a \pm x) = \text{cte}$, es independiente de t .

Los cálculos de k correspondientes a la experiencia n°10 se adjuntan en el siguiente cuadro.

14.

$E'' = 1,0712$ volties.

$a_1 = 0,9354$ volties

t (en s.)	E (en volties)	$(a-x)10^3$	$1,018(2a+x)^{1/2}$	$\log \frac{x}{1(a-x)}$	$\log ak_2$
4,42	0,9124	2,04	0,0752	-1,2920	-1,3672
5,92	0,9105	1,86	0,0762	-1,2623	-1,3295
7,95	0,9083	1,73	0,0773	-1,2520	-1,3293
10,17	0,9060	1,58	0,0787	-1,2421	-1,3204
12,50	0,904	1,48	0,0790	-1,2586	-1,3376
14,67	0,9025	1,38	0,0796	-1,2512	-1,3308
16,66	0,9009	1,30	0,0802	-1,2552	-1,3354
20,57	0,8989	1,16	0,0811	-1,2497	-1,3308
23,92	0,8965	1,09	0,0815	-1,2670	-1,3485
27,50	0,8950	1,03	0,0819	-1,2812	-1,3667

En todas las otras experiencias se obtiene una análoga satisfactorie constancia del valor de \underline{m} para diferentes valores de \underline{t} .

Los valores medios de \underline{m} en las sucesivas experiencias son:
 $\underline{m}_{\text{prom}} = -1,3281$

Experiencia n°	
4	-1,35
5	-1,34
6	-1,34
8	-1,33
10	-1,33
11	-1,33

Adoptando para \underline{m} el promedio de esos datos puede hallarse k_c que resulta: $k_c = 18,315$.

Verificación de la fórmula de Kirkwood-estheimer:

Adoptando para la velocidad específica k_1 de la saponificación del oxalato dietílico el dato obtenido por Tommila y Sterber (14)

para $k_1 = 3960$ y para k_2 el valor medio de nuestras experiencias: $k_2 = 18,31$ resulta

$$\frac{\log k_1^0}{2 k_2^0} = 2,034$$

Para el cálculo de D_{12} se requiere el valor de \underline{b} (radio de la molécula de ácido oxálico).

Este dato se obtiene mediante el cálculo del volumen parcial molar del ácido oxálico en sus soluciones acuosas infinitamente diluidas a partir de datos de densidades de sus soluciones acuosas diluidas. Resulta: $\bar{V} = 46,1 \text{ cm}^3$.

Haciendo $\bar{V} = 4/3 \pi b^3 \cdot N_A$ se obtiene $b = 2,63 \text{ \AA}$

Además, siendo $\theta = 180^\circ$ ($\cos \theta = -1$), es: $r_k = 2r = 3,85 \text{ \AA}$

y $D_{12} = 31,5$ (Kirkwood y Estheimer (3)).

Postulando:

$$\log \frac{k_1^0}{2 k_2^0} = \frac{e^2}{2,303 D_{12} \cdot k_{\beta} \cdot r_k' \cdot T}$$

resulta:

$$r_k' = 3,77 \text{ \AA}$$

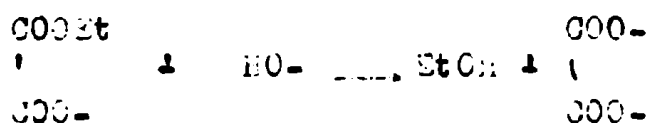
Si se compara este valor con $r_k = 3,85 \text{ \AA}$ dado por la te-

oría de Kirkwood-Westheimer pueda afirmarse: $\frac{r_1}{k_1} = \frac{r_2}{k_2}$

Por lo tanto nuestros resultados apoyan la extensión del tratamiento de Kirkwood-Westheimer de los ácidos dicarboxílicos al cálculo de la relación entre las velocidades específicas de saponificación de los respectivos diéster y monoéster para el caso del ácido oxálico.

REACTIVIDAD CONDUCIONADA:

a) Hemos estudiado potenciométricamente mediante electrodo de hidrógeno, la reacción:



a 25°C en soluciones acuosas y para concentraciones iniciales de los reactivos iguales a 0,0025.

Para ello hemos ensayado con resultado satisfactorio, un dispositivo especial que permite termostatar, saturar con H₂ y mezclar las soluciones, realizándose la totalidad de las operaciones en el interior del termotato.

Otuvimos: $k_1 = 22,25 \pm 0,28 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l.}$

(Este resultado concuerda muy bien con el obtenido en nuestro laboratorio por A. Daró en 1946, mediante una técnica conductométrica).

b) Se ha desarrollado una fórmula especial para verificar la fórmula de Bronsted-Debye-Huckel. Confirmamos así la validez de esta fórmula y obtuvimos: $k_2^0 = 18,31 \pm 0,25 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l.}$

c) Hemos probado que es correcto asimilar el valor de r_1 de la fórmula de Kirkwood-Westheimer, correspondiente al ácido oxálico, a una expresión análoga que da la relación $\frac{k_1}{2k_2}$ entre las velocidades

específicas de saponificación del monoéster y diéster.

Ello apoya la extensión del tratamiento de Kirkwood-Westheimer al problema cinético acerca de la saponificación de los ésteres de ácidos dicarboxílicos.

Nuestro valor de r_1 es 3,77 Å siendo $r_1^0 = 3,85 \text{ Å}$ en la teoría de Kirkwood-Westheimer.

Julia E. Rusante de Jureado *Herberto Aruente*

Bibliografía

- 1) S. Stern, Z. Physik. Chem. 104, 210 (1922)
- 2) S. Stern, Z. Physik. Chem. 159b (1928), 2183 y 1279 (1931)
- 3) J. Kirkwood y E. A. Gutzwiller, J. Chem. Physics 6, 506 y 513 (1938)
- 9, 427 (1940).
- 4) S. Stern, J. Chem. Physics, 2, 251 (1934)
- 5) S. Stern, Z. Physik. Chem. 10, 99 (1911)
- 6) G. S. L. Gold, J. Chem. Phys. 3, 170 (1931)
- 7) S. Stern, "Electronic Interpretations of Organic Chemistry", pag. 324.
- 8) S. Stern, J. A. Jones y E. A. Gutzwiller, J. Chem. Physics 10, 478 (1942)
- 9) S. Stern y A. J. DeLong, Ann. Soc. Sci. Ann. 31 nº159, 13 (1943).
- 10) S. Stern, "Z. Physik" 9, 427 (1925)
- 11) S. Stern, "Determinación de los momentos" pag. 176. ed. 1927.
- 12) H. A. S. Stern, J. Chem. Phys. 58, 206 (1936)
- 13) S. Stern y G. Ehrenfest, J. Chem. Phys. 30, 1801 (1916)
- 14) S. Stern y E. A. Gutzwiller (Com. del Acad. Suomen Kemistilehti, 198,
19-27 (1946). Z. Physik. 12, 5709 (1947)
- 15) A. J. DeLong, tesis de grado, tesis nº502 de la Universidad, Bibliotecas
de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.