

Tesis de Posgrado

Calor de reacción y constante de velocidad en las transformaciones químicas : Caso particular: oxidación de aldehídos

Seijó, Margarita I.

1922

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:

Seijó, Margarita I.. (1922). Calor de reacción y constante de velocidad en las transformaciones químicas : Caso particular: oxidación de aldehídos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0151_Seijo.pdf

Cita tipo Chicago:

Seijó, Margarita I.. "Calor de reacción y constante de velocidad en las transformaciones químicas : Caso particular: oxidación de aldehídos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1922. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0151_Seijo.pdf

Handwritten marks and scribbles at the top of the page.

Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

"Calor de reacción y constante de velocidad
en las transformaciones químicas.

Caso particular : Oxidación de aldehydos"

Tesis presentada para optar al título de Dra. en Química

por

Margarita I. Seijó



Buenos Aires

1922

Handwritten notes and signatures:
D. ...
Ni ...
Scha /
...

- Artículo 4.^o (Ordenanza de Dic. 1921)

"La Facultad no se hace solidaria de las opiniones vertidas en las tesis."

Padrino de Tesis

-- Dr. Horacio Damianovich --

Señores Consejeros :

Señores Profesores :

-- INTRODUCCION --

Como resumen de trabajos teóricos e investigaciones prácticas llevadas a cabo, en los estudios de Cinética, Termoquímica y Termodinámica, y su significación especial, se ha llegado a la proposición de una serie de interesantes problemas, y atraída por algunos de ellos, he dirigido mis investigaciones de tesis, encaminándolas a la interpretación, ya que no a la solución, de la que esta exposición representaría solo una mínima parte.

El trabajo realizado se refiere a los siguientes problemas :

I - Investigar la relación que pueda existir entre la velocidad de reacción y el calor desarrollado o absorbido en una transformación química, por molécula-gramo.

II - Estudiar experimentalmente las variaciones de la velocidad, del trabajo químico, y del calor de transformación, de un sistema físico-químico a partir de la unidad de reacción.

Estos problemas pertenecen a la serie que

presenta el Dr. H. Damianovich en la memoria " La Termodinámica clásica y los nuevos problemas de la Dinámica Química" publicados por la Sociedad Española de Física y Química en sus Anales -1916 No. 152 -

Há constituido una de las finalidades de mayor interés el hallar la expresión mecánica de la velocidad, finalidad que ha ocupado un lugar preponderante en el dominio de los estudios realizados al respecto, según expresaré detalladamente al tratar la evolución cronológica de la Cinética Química en sus vinculaciones con Termo-Dinámica.

También ha merecido especial atención la influencia de la temperatura en las transformaciones estudiadas, pues su acción es tal, sobre el valor de la constante de velocidad de reacción, que de su estudio se puede obtener el valor del trabajo requerido para hacer pasar las moléculas al estado activo, lo que se expresa por un valor constante para cada sistema en evolución, y constituye la energía crítica relativa.

La Termodinámica en sus nuevas orientaciones interpreta simultáneamente en las transformaciones físico-químicas que estudia, los diversos fenómenos de equilibrio, y la medida de la afinidad, estableciendo así el verdadero concepto de sus inves-

7

tigaciones, y lógicamente esto trae como consecuencia, la aplicación de los principios de termodinámica clásica, para preveer la evolución de los complejos físico-químicos, constituyéndose así una nueva rama sobre una base tan estable como la formada por demostraciones teóricas y determinaciones experimentales, que tienen como fundamento teorías matemáticas bien definidas, y esta nueva rama es : la dinámica energética.

Sobre estos lineamientos generales he ordenado mi estudio de oxidación de aldehídos, como aplicación a la observación de calor de reacción y velocidad de transformación. Para mejor sistematización de la tarea subdivido el tema a tratar considerándolo en su faz cinética, termoquímica y dinámica, y termino con la comparación de afinidades; reservando para determinaciones que realizaré ulteriormente, la generalización de los conceptos deducidos en este trabajo, y su aplicación a oxidaciones verificadas en organismos vivos.

En el desenvolvimiento de cada uno de los puntos indicados, considero la parte experimental que he realizado , previa exposición de los fundamentos teóricos en que dichas determinaciones se basan, conservando en esta forma un encadenamiento de la parte teórica con la práctica, de modo que, a la par

8

que conservo el carácter didáctico del trabajo, indico el camino seguido en las experiencias, y enuncio el resultado de mis investigaciones personales.

He realizado todas las determinaciones experimentales, en el local de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, pues el Dr. Horacio Damianovich, que me honra al acompañarme como padrino de tesis, dejó a mi disposición todos los elementos necesarios para llevar a cabo mis investigaciones en el laboratorio de Físico-Química de dicha Facultad.

Con sumo agrado manifiesto el reconocimiento que adeudo al citado Profesor, por todo el interés que ha demostrado en el transcurso de mis investigaciones; y expreso también mi agradecimiento al Dr. Orsini F. Nicola por sus indicaciones, y valiosa dirección en las manipulaciones experimentales.

Hago extensivas mis expresiones de gratitud a todos los Profesores que guiaron mis estudios en las aulas de la Facultad.

-- VELOCIDAD DE REACCION --

VELOCIDAD DE REACCION

Dada una reacción reversible verificada según la expresión :
 $A + B \rightleftharpoons C + D$. la velocidad de reacción puede ser representada por la diferencia entre los valores de velocidad de reacción en las dos transformaciones opuestas.

Llamando V_1 al valor con que A y B reaccionan para formar los productos C y D ; V_2 al valor con que C y D se transforman en A y B . tendremos la velocidad expresada por : $V = V_1 - V_2$.

Ahora bien, en el momento inicial se tiene, según la ley de acción de las masas : $V_1 = k_1 a_0 b_0$ y a su vez $V_2 = k_2 c_0 d_0$ en que k_1 y k_2 son factores de proporcionalidad, y $a_0 b_0 c_0 d_0$ las concentraciones iniciales de las sustancias A, B, C y D expresadas en molécula gramo y por tanto la velocidad inicial es : $V_1 - V_2 = k_1 a_0 b_0 - k_2 c_0 d_0$. (1)

Al cabo de un cierto tiempo t las cantidades a y b se han transformado en x moléculas gramo de c y d y por lo tanto la expresión (1) será : $V = k_1 (a-x) (b-x)$ esto en lenguaje diferencial se define como el valor en que x se incrementa con las variaciones del tiempo y se tiene entonces :

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) \quad (2)$$

Vemos ahora las formas que toma la expresión (2) para los distintos casos. Para el estudio de la velocidad conviene considerar las reacciones simples, es decir, las que no van acompañadas de reacciones secundarias, sean o no simultáneas.

Hemos visto que el valor de la velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de las sustancias, y a una constante de proporcionalidad, y que la relación de la cantidad de sustancia transformada con el tiempo depende del momento en que se detiene la reacción. Para hallar el valor de dicha constante, es necesario tomar un gran número de velocidades instantáneas $-\frac{dx}{dt}$ y ligarles por una expresión diferencial que integrada nos dará una constante o una serie de constantes características de la reacción estudiada.

Según el número de moléculas de la misma o distinta naturaleza que participan de la reacción se clasifican estas en mono y plurimoleculares, subdividiéndose estas á su vez en bi, tri, etc. moleculares.

En las reacciones monomoleculares la expresión (2) tiene por forma: $-\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ en que x representa la cantidad transformada de la sustancia A , en el tiempo t , a partir de la concentración inicial a , y k la llamada constante de velocidad. Esta expresión diferenciada e integrada se transforma en: $\log(a-x) = kt + \log a$ o bien: $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k$. valor

de la constante en las reacciones monomoleculares.

Para las reacciones bimoleculares, en las que intervienen dos moléculas de un mismo cuerpo, o bien dos cuerpos en proporciones equimoleculares la expresión (2) se transforma en:

$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(a-x) = k(a-x)^2$ de donde por integración se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 \text{ o bien: } \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = k$$

Si las cantidades de los dos cuerpos en reacción no son equimoleculares, la ecuación fundamental se expresa:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \text{ de donde, } k = \frac{1}{t} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

de la constante de velocidad para las reacciones bimoleculares.

En las ecuaciones trimoleculares la expresión fundamental se expresa: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$ que puede ser

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^2 \text{ cuando } a=c \text{ v } \text{ aun} \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \text{ si se}$$

tiene $a=b=c$: por integración se llega a:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \text{ que es el valor de la constante}$$

para las reacciones trimoleculares.

De la aplicación de estas expresiones finales se deducen una serie de consecuencias, así : la constante de velocidad disminuye generalmente en el transcurso de la reacción. Para establecer el orden de una reacción puede servirnos de auxiliar el hecho de que en las reacciones monomoleculares

res el tiempo requerido para que se transforme una porción determinada de a , es independiente de la concentración inicial.

Esto es evidente pues si $x = \frac{a}{2}$, la expresión del valor de la constante de reacción quedare reducida a: $-\frac{1}{t} \log 2 = k$ Esto significa que siendo k y $\log 2$ valores constantes, también deberá serlo $\frac{1}{t}$: esta independencia de los valores de t para las variaciones de la concentración inicial a queda plenamente comprobada en las determinaciones experimentales de las reacciones de este orden.

En la expresión de la constante de velocidad de las reacciones bimoleculares siendo $x = \frac{a}{2}$ la ecuación final se reduce a: $\frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a} = k$ lo que implica que en este orden de reacciones el tiempo es inversamente proporcional a las concentraciones de a. y como en las trimoleculares ocurre que en análogas condiciones el tiempo es inversamente proporcional al cuadrado del valor asignado a a lo que también está comprobado experimentalmente . lo cual generalizado para las reacciones plurimoleculares en las que se verifica que el tiempo requerido para la transformación de concentración inicial es inversamente proporcional a la concentración inicial elevada a una potencia igual al número de orden de la reacción me-

nos una: $C_2^{(n-1)}$.

En ciertos casos bastan algunos datos para establecer el orden de una reacción; así está establecido que en las bimoleculares la ecuación representativa es simétrica con respecto a la concentración de las dos sustancias, así por ejemplo en el caso de la reacción del Cl por el CO (M Wildermann, Phil. Trans. 199 - 1902) está comprobado que dos equivalentes de Cl y uno de CO producen el mismo efecto químico que dos equivalentes de CO y uno de Cl.

A mas de estos, existen una serie de métodos matemáticos para establecer el número de orden de una reacción en estudio.

El que primero se ha ideado de ellos es el método por integración que consiste en sustituir en las ecuaciones de la constante de velocidad 1o., 2o., 3o., etc.; orden los valores numéricos correspondientes a una serie de experiencias en las cuales se haya variado la concentración de las sustancias en reacción; respondiendo el orden n a aquella ecuación en la que los resultados sean constantes; pero este método está sujeto a muchos errores por las influencias perturbadoras a las que obedece, especialmente en las reacciones sucesivas y complejas en que dichas influencias pueden introducir grandes modificaciones

en el valor de la constante k .

Establecida la fórmula representativa de la ecuación $\frac{dx}{dt} = k(\sigma_A^p \sigma_B^q \dots) = k\sigma^n$ en que p y q representan los coeficientes moleculares de la ecuación teórica que interpreta la reacción. En este método se obtiene el número n según la suma de los valores numéricos asignados a p , etc. en los que el factor de proporcionalidad k fije mejor su carácter de constante.

Deben realizarse las experiencias asegurándose de que en los distintos términos de cada serie, así como en las distintas series de diferentes concentraciones iniciales, reste constante el valor de k .

En el método diferencial de Van't Hoff establecido sobre el hecho de que la velocidad de reacción es proporcional al poder indicado por la concentración inicial del número de sustancias que intervienen en la transformación. Se parte de la ecuación: $n = \frac{\log V_1 - \log V_2}{\log C_1 - \log C_2}$ en que la relación entre la diferencia de los logaritmos de las velocidades y la de los logaritmos de las concentraciones iniciales de las sustancias en reacción fija el número n .

Para este caso Buchard aconseja variar las concentraciones iniciales en números tales como: 1:4:10 etc.

A su vez A. A. Noves ha propuesto la fórmula, que sigue:

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2} - \log \frac{c_1}{c_2}}{\log \frac{t_1}{t_2}}$$

en que el número de orden de la reacción está determinado por la suma de la unidad a la relación entre la diferencia de los logaritmos de dos tiempos dados, y la diferencia de los logaritmos de las concentraciones iniciales en dichos tiempos. Es de advertir que en todos estos casos no se obtienen los valores numéricos n = 1 ; n = 2 ; etc. sino aproximados y mas bien por defecto que por exceso.

- CATALISIS - influencia de los agentes catalíticos sobre el valor de la velocidad de reacción:

Es muy conocido el hecho de que una transformación química en extremo retardada puede ser grandemente acelerada, o bien una reacción muy rápida puede ser transformada en lenta por la sola presencia de cantidades aparentemente despreciables de ciertas sustancias llamadas catalizadores, modificaciones que se verifican sin que altere ninguna de las condiciones en que se verifica la reacción.

El valor del catalizador tiene, sabido es, condiciones muy curiosas: su concentración empleada puede ser extremadamente pequeña, no debe tomar la mas mínima parte en la reacción química, puede ser cuantitativamente recuperable al

final de la transformación, no debe influir en el desplazamiento del equilibrio químico, y sin embargo, el valor de la velocidad de reacción será notablemente alterado.

La catálisis es de la mayor importancia con relación a los cambios producidos en los organismos vivientes, en los que las reacciones se llevan a cabo llanamente, y es excesiva la dificultad para repetir las in vitro, siendo estos agentes catalíticos los que promueven los procesos de metabolismo en los organismos vivos. Aunado al proceso de velocidad de reacción se han realizado interesantes estudios a partir de la inversión de la sacarosa, repitiéndolos luego con un sin número de reacciones

En la oxidación de las aldehidas J. H. Kastle y A. S. Lowenhardt al tratar el tema: "La descomposición catalítica del agua oxigenada y las oxidaciones inducidas" (American Chemical Journal T^o 29 - 1899) han investigado detenidamente este punto llegando a la conclusión: "Según la concentración de la aldehida empleada y la proporción de catalizador correspondiente, es la mayor o menor cantidad de ácido fórmico originado".

Como consecuencia de todos estos estudios, resulta que para una reacción dada cuyo coeficiente de velocidad de reacción ya es conocido a una temperatura determinada, el valor de dicho coeficiente para la misma reacción influenciada por un

catalizador en estudio, constituye una medida de la eficiencia de la catálisis, medida a la que se llega en definitiva por la realización de numerosas experiencias en diversas condiciones, pero en forma comparable respecto a una misma reacción variando los catalizadores. La validez de las conclusiones referentes a este punto se estudia con suma exactitud en las reacciones reversibles en que la posición de equilibrio expresada la constante respectiva, no es desplazada por la acción catalizadora, sino que dicha posición se alcanza en tanto mas o menos tiempo cuanto mayor o menor sea la influencia del catalizador empleado.

- TEMPERATURA - Su influencia en la velocidad de reacción. - La velocidad de una reacción química se incrementa rápidamente, salvo raras excepciones, con el aumento de la temperatura de reacción, pero los valores de este aumento se establecen matemáticamente como lo comprueban los cuadros de valores experimentales (Firth pág. 302) según la expresión: $\frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \text{ ó } 3$ en que se expresa que el valor de la constante de velocidad se hace 2 o 3 veces mayor para las reacciones homogéneas que el autor citado estudia en la inversión de la sacarosa. En este caso, como en los otros casos estudiados, se cumple la ley de llegar a valores que oscilan entre 2 y 3 siempre que se trate de reacciones homogéneas, aun cuando sean del carácter mas variado. En lo que

respecto a las reacciones heterogeneas, también cumplen esta ley del coeficiente de temperatura y la velocidad de reacción, pero en equivalencias frecuentemente mas bajas que las reacciones homogeneas así, pues los valores oscilan hasta 1.3.

Tratando de hallar una expresión que ligue los cambios producidos a fin de poder establecer k conociendo T ; o bien a la inversa: se propuso: $k = f'(T)$ o bien: $\frac{dx}{dt} = xf'T$ o lo que es lo mismo de acuerdo con lo visto al tratar de la fórmula de la constante de velocidad: $\log \frac{x_0}{x} = f(T)$ en que $f(T)$ es una función independiente de x . De esta expresión Harcourt y Esson estudiando la reacción del agua oxigenada y el ácido yodhídrico deducen la fórmula: $\frac{k}{k_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^B$ en que k_0 y k son las constantes de la velocidad de la reacción a temperatura absoluta y a la temperatura dada respectivamente y B una constante que debe valorarse de acuerdo con los datos experimentales.

En lo que respecta a la influencia de la luz y la presión, su influencia en las reacciones químicas ha sido a menudo observada, pero en cuanto a dar una expresión matemática para apreciar la acción de ambas, es comparativamente poco lo hecho. Así para los gases, sabiendo que el volumen de un gas es directamente proporcional a la presión y teniendo en cuenta la expresión: $-\frac{dC}{dt} = kC^n$ de donde: $\left(-\frac{dC}{dt}\right) : \left(-\frac{dC}{dt}\right) = \left(\frac{p}{p_2}\right)^n$ en que n denota

el número de moléculas-gramos de A en un volumen dado de V litros, que intervienen en la reacción; C la concentración; p_1 y p_2 las diferentes presiones a que se verifica la reacción: si a su vez V_2 expresa el volumen en litros de las sustancias bajo la presión p_2 y S la concentración en dicho volumen, la influencia de la presión puede ser establecida: $\frac{dS}{dt} = kp^{n-1}$ de donde se deduce que para las reacciones gaseosas, si son monomoleculares ($n=1$) el valor de la sustancia transformada es independiente de la presión. En las bimoleculares ($n=2$) la cantidad de sustancia transformada es directamente proporcional a la presión, y para las reacciones trimoleculares, la velocidad de reacción es directamente proporcional al cuadrado de la presión, y así sucesivamente.

En las reacciones de los líquidos no está tan bien establecido el valor de la relación porque contrariamente a lo que ocurre con los gases, su volumen es mucho menos influenciado por la presión. Sin embargo, de acuerdo con datos experimentales, Berthelot y Pean de San Giles llegan a la conclusión de que la presión no afecta al valor de la constante de velocidad (esterificación del alcohol) y a conclusión análoga llega Vant'Hoff en sus experiencias.

Pero a su vez otros investigadores establecen

que en ciertas reacciones (inversión de la sacarosa) la constante de velocidad sufre un decrecimiento por el aumento de presión.

Estas divergencias se atribuyen a los productos de hidrólisis de la reacción, y según otra hipótesis a los cambios de viscosidad que experimentan los líquidos con los cambios de presión pero esto último debe desecharse porque la influencia, recíproca es verdaderamente muy pequeña.

VELOCIDAD DE REACCION - -

- - - - - PARTE EXPERIMENTAL. - -

He realizado las determinaciones oxidando soluciones de metanal, etanal y benzaldehído, mediante dos procedimientos: cada serie, empleando los oxidantes: permanganato de potasio y agua oxigenada, estableciendo previamente el título y la pureza de las sustancias a emplear. A las aldehídos las he purificado por tratamiento con solución concentrada de bisulfito de sodio (al 30%) recuperando luego la aldehído primitiva mediante destilación al baño maría, en el punto de destilación requerido para cada término, de la combinación bisulfitica. La valoración cuantitativa la he practicado con reacciones características, según explicaré al tratar cada aldehído en particular, y luego retitulaba colorimétricamente con el reactivo de Schiff, que se servía de norma pues como cada una de esas determinaciones constituye un procedimiento detenido, para mis experiencias diarias controlaba la titulación a emplear en la solución a ~~analizar~~ y diluciones de aldehído en agua con un tanto por ciento conocido de aldehído.

- AGITACION- Para la uniformidad de temperatura

 me he valido del termóstato, y a fin de mantener la homogeneidad en el baño por un agitador interno de palas metálicas; agitador que conectaba con un motorcito eléctrico.

- TEMPERATURA - La temperatura del baño ha
 sido constante en todas las determinaciones de velocidad de
 reacción llevadas a cabo a 25° ; temperatura que he mantenido
 constante mediante un termoregulador auxiliado por un micro-
 mechero adosados al termóstato y convenientemente dispuestos a
 fin de poder regular las pequeñas variaciones que acusa la co-
 luma del termómetro fijado en el termóstato .:

- EXPERIENCIAS- Las experiencias se
 realizan con soluciones acuosas de aldehídos, oxidadas en dos
 series de determinaciones para cada término de aldehído: por
 mezcla níngano sulfúrica y agua oxigenada respectivamente.:

Las sustancias a reaccionar
 se han colocado en Erlenmeyer bien cerrados, provistos de un
 contrapeso de plomo para evitar la flotación y sumergidos den-
 tro de un termóstato con baño de agua a 25° : manteniendo esta
 temperatura constante según ya he explicado anteriormente.:

Se coloca todo con la debida anticipación a fin de
 que tanto los envases, como los líquidos que van a reaccionar,
 como los envases adquieran antes de iniciar la reacción la tem-
 peratura expresada.:

Paralizo el proceso químico a los 5', 10'

15'20" del comienzo y al iniciar la reacción. En los tiempos expresados se consigue paralizar la reacción por la adición de yoduro de potasio en exceso (sol. N.) para el procedimiento de oxidación por la mezcla manganosa-sulfúrica; y por la adición de ácido sulfúrico al 20% en volumen determinado cuando el oxidante empleado es el agua oxigenada., previa comprobación de que los citados reactivos hacen cesar el proceso de transformación química, lo que habiendo a cabo reservando las soluciones reaccionantes de una experiencia ya valorada, y retitulándolas a las dos , 24 y 48 horas en que he obtenido idénticos valores que en la determinación preliminar.

- METANAL - SU OXIDACION POR PERMANGANATO -

En el caso de la formaldehida, cuerpo fundamental para mis observaciones por ser el primero con que he iniciado todas las determinaciones, procedo en la siguiente forma : Precipito la aldehida acetilica presente en un volumen conocido de la solución comercial con bisulfito sódico al 30%, luego redissuelvo el precipitado por destilación al baño maria recibiendo el destilado en agua pura y valorando cuantitativamente la formaldehida de esta solución por el procedimiento Trillat.

Gomo este procedimiento resulta extremadamente

minucioso, para las determinaciones diarias controlaba la titulación cuantitativa del método de Trillat con reacciones colorimétricas, comparando ambos procedimientos a partir de soluciones puras de aldehído en agua ; trabajando con el calorímetro de Duboscq en volúmenes determinados con un tanto por ciento conocido de aldehído.

- Método operatorio -

He preparado las soluciones de aldehído tomando 3,2 gr. de metanal (en cantidad equivalente según el título de la solución con que trabajaba.) que llevados a 1000 c.c. con agua destilada dando así una solución N/10 título que he fijado para las aldehídos a oxidar por el permanganato de potasio.

Respecto al oxidante , he debido realizar una serie de investigaciones previas , con diferentes concentraciones de oxidante para una misma concentración de aldehído , ya manteniendo fijo el grado del oxidante y variando el de la aldehído. a fin de encontrar un punto en el que la reacción sea suficientemente lenta como para apreciar su velocidad dentro de los intervalos de tiempo ya expresados; y evitar que el tinte del oxidante sea motivo de error en las determinaciones colorimétricas de referencia. Estas experiencias previas me han servido para establecer el número de orden de la reacción en estudio, como lo explicaré luego.

La proporción del oxidante en que se reúnen estas condiciones es: 50 c.c. de permanganato de potasio N 2/75 mas 150 c.c. de ácido sulfúrico 3/75 N. para tratar a 50 c.c. de aldehído N/10.

Prepara: aisladamente la solución de aldehído y la mezcla oxidante y coloco ambas a parte en el termóstato a 25º hasta que las sustancias a reaccionar tomen la temperatura uniforme del baño, momento en que produzco la mezcla e inmediatamente retiro 10 c.c. de la solución en estudio, a la que con el fin de paralizar la reacción añado yoduro de potasio hasta débil coloración amarillenta. Repito la toma de porciones iguales con intervalos de 5 minutos siendo la última a los 30'.

Titulo luego las soluciones obtenidas valorándolas por la aldehído remanente mediante la reacción de Schiff; el ácido fórmic obtenido titulado la acidez con hidrato de sodio, de ducción hecha de la acidez inicial debida a la mezcla oxidante; y el oxígeno activo presente en la solución valorando la cantidad de permanganato que aún no reaccionó. La reacción colorimétrica ha tenido por valor tipo 0.1c.c. de aldehído a 100 c.c. de agua destilada mas 2 c.c. de reactivo de Schiff que confrontaba con volúmenes análogos de las soluciones en observación.

La reacción verificada es monomolecular, según lo comprueban las operaciones siguientes:

de acuerdo con la fórmula : $n = 1 + \frac{\log \frac{t}{t_0}}{\log \frac{C_0}{C}}$ llegando a los valores:

Para concentración normal de aldehído, normal de ácido sulfúrico y normal 2/3 de permanganato:

$n = 1.89 ; 1.83 ; 1.8 ; 1.91 ; 1.78$ luego $n = 2$ lo que significa que la reacción es bimolecular; pero variando los valores iniciales ocurre:

Para concentraciones N. de aldehído y N/50 de oxidante:

$n = 1.3 ; 1.51 ; 1.42 ; 1.34$ en que difícilmente se podría asignar orden determinado a la reacción; he debido continuar la dilución evitando la influencia del tinte del permanganato en las determinaciones colorimétricas y para volúmenes N/6 de aldehído y N 2/75 y 3/75 respectivamente para el ácido sulfúrico y el permanganato de potasio la reacción se verifica con los resultados:

$n = 0.8190 ; 0.8043 ; 0.8304$ o bien $n = 1$ siendo la reacción en este caso de primer orden. Pero para verificar las experiencias en condiciones concordantes para todas las aldehídos en estudio, he debido extremar la dilución de estas a fin de quedar dentro de los límites del coeficiente de solubilidad de la benzaldehído (1/300) y trabajando con soluciones N/10 de aldehído fórmica y N2/75 y N3/75 de ácido y de permanganato obtengo reacciones en las que n alcanza los valores:

$n = 0.765 ; 0.781 ; 0.834 ; 0.784 \approx 1$ por aproximación, lo que expresa y fija determinadamente el orden monomolecular de la reacción en estas condiciones.

Como se observará, según las diferentes concentraciones, la reacción resulta de primero o de segundo orden, lo que está de acuerdo con el estudio realizado por A. V. Harcourt y Phil. Trans. 156) en la acción del permanganato de potasio sobre el ácido oxálico,

En las condiciones en que opero, la mezcla oxidante queda tan diluida, que resulta hasta tal punto pequeña la diferencia del valor del oxígeno activo, para la cantidad de volumen presente, que x puede ser despreciado con respecto a b de modo que son b y $b-x$ prácticamente equivalentes.:

Fundada en estas razones aplico a la resolución de estas transformaciones la ecuación de reacciones monomoleculares lo que está de acuerdo con los valores de n hallados, y las gráficas de la velocidad de la reacción en las diversas concentraciones, que acompañan a este trabajo.

En las gráficas se expresan en las abscisas los valores correspondientes a los tiempos, y en las ordenadas las diferentes concentraciones de $a-x$, notándose que la curva se acerca más a la gráfica de la reacción monomolecular, cuanto más próximo

nos a los son los valores de μ .

11

VELOCIDAD DE REACCION

Metanal 1/2 KMnO4 la Experiencia

t	$\Delta - \mu$	k
0'1	0.03750	----- 9 - 1'
5' 55	0.0374947	0.0000430
10''	0.0374895	0.0000125
15''	0.0374857	0.0000128
2020'	0.0374797	0.0000117

Término Medio: $\mu = 0.000012 = 10^{-5} 12$



Gráfica para establecer el orden de la reacción

El valor de k obtenido para la serie de experiencias de oxidación de aldehído metílico mediante permanganato está expresado en el siguiente cuadro de valores:

VELOCIDAD DE REACCION

METANAL -I PERMANGANATO

Exp. No	Valor de k				
	0'	5'	100'	150'	200'
1	-	0.0000119	0.0000125	0.0000119	0.0000117
2	-	0.0000117	0.0000119	0.0000120	0.0000113
3	-	0.0000119	0.0000120	0.0000119	0.0000118
4	-	0.0000121	0.0000117	0.0000113	0.0000112
5	-	0.0000147	0.0000115	0.0000112	0.0000146
6	-	0.0000120	0.0000118	0.0000141	0.0000100
7	1	0.0000101	0.0000125	0.0000171	0.0000155
8	-	0.0000137	0.0000103	0.00001112	0.0000101
9	-	0.00001100	0.0000110	0.0000121	0.0000113
10	-	0.0000101	0.0000111	0.0000131	0.0000145
En término m: 0.0000119 0.0000116 0.0000125 0.0000119					

luego: $k = 10^{-5} \cdot 118$

El cuadro final representa para esta, como para las restantes de-
 terminaciones, el cómputo de errores cometidos en los valores ex-
 perimentales, comprendidos entre los límites 14 y 0.5 como máxi-
 mo y mínimo para la presente serie de experiencias.

Los errores están especificados para los tres
 métodos de valoración cuantitativa seguidos.

COMPUTO DE ERRORES
 VELOCIDAD DE REACCIÓN - METANAL MAS PERMANGANATO

No. de Exp.	0'			10'			15'			20'			
1	-	1.5%	1.8%	5%	6	7%	10%	3%	5%	7%	2%	3%	6%
2	-	2.5	3	2	2	4	6	3.2	5.5	8	0.8	1.2	3
3	-	3	6	5	3	5	8	3	5	7	2.3	3	6
4	-	1	1	9	0.5	1	3	1.8	2	4	5	4	11
5	-	4	2	10	2	5	6	1.6	1.9	3	1.83		2
6	-	6	4	12	1	2	4	1.8	2	4	2	4	3
7	-	2	6	10	0.5	1	12	0.8	1	12	0.9	1.2	4
8	-	1	3	12	2	3	7	1	2	4	2	5	3
9	-	3	5	14	3	5	8	2	4	9	3	2	9
10	-	2	2	10	1	3	5	1.5	3	4.1	0.8	1	4

Error máximo: 14

Error mínimo: 0.5

ETANAL - SU OXIDACION POR PERMANGANATO

para el caso de la aldehído etílico la oxidación se ha verificado con etanal puro Poulenc a 21° y como las determinaciones se realizaban trabajando con temperaturas externas muy variables, debía controlar continuamente el valor en aldehído, lo que he llevado a cabo mediante la ración Fisher.

En cuanto a los reactivos, he comprobado diariamente la exactitud del valor de las sustancias a emplear, a partir de soluciones preparadas y tituladas al efecto.

VELOCIDAD DE REACCION

ETANAL MAS PERMANGANATO

I EXPERIENCIA

t	a - x	k
0'	0.22000	0.
5'	0.21992	0.0000275
10'	0.21985	0.0000333
15'	0.21974	0.0000331
20'	0.21966	0.0000292
∴	Término medio: k	16 ∴ 305

De toda la serie de experiencias realizadas en la oxidación de 50 c.g. de etanal N°/10 por acción de 150 c.g. de ácido sulfúrico N° 2/75 y 50 c.g. de permanganato N°2/75 o volúmenes proporcionales, pero de esta concentración fija para las experiencias,; lle- go a los resultados numéricos que expreso a continuación :

VELOCIDAD DE REACCION DE ETANAL MAS $KMnO_4$

Exp.	Valor de k				
	0'	15'	10'	15'	20'
1	-	0.0000308	0.0000300	0.0000309	0.0000312
2	-	0.0000291	0.0000295	0.0000301	0.0000305
3	-	0.0000310	0.0000304	0.0000311	0.0000299
4	-	0.0000301	0.0000314	0.0000307	0.0000319
5	-	0.0000311	0.0000314	0.0000295	0.0000325
6	-	0.0000304	0.0000307	0.0000312	0.0000295
7	-	0.0000290	0.0000295	0.0000293	0.0000309
8	-	0.0000302	0.0000303	0.0000298	0.0000299

Término med: 0.0000302 0.0000304 0.0000303 0.0000307

Por tanto $k = 10^{-5} \cdot 304$

El cuadro que sigue expresa el cómputo de errores de las determinaciones experimentales de esta serie.

Como se ve, estos están comprendidos entre los límites de 9.5% como máximo y 0.1% como mínimo.

COMPUTO DE ERRORES.

ETANAL mas $KMnO_4$ - VELOCIDAD DE REACCION @ ETANAL Y $KMnO_4$

Expn ^o	0'	5'			10'			15'			20'		
1	-	3%	2	7%	1	5%	4%	2%	1%	5%	1	8%	
2	-	1.5	1%	3	4	2	6	2	1	4	1	3	7
3	-	3	5	8	1	1	1	2	3	7	3	4	6
4	-	0.3	1	3	5	7	8.5	1	3	2	3	5	7.5
5	-	3	3	8	3	6	7.5	3	5	1	2.8	3	5.1
6	-	2	2	2	1	3	1	4	7	6	1	3	1
7	-	5	3	7.1	3	5	4	3	4	6.8	1	1	3
	-	0	1	0.8	1	1	3	3	2	5	1	0.3	2.5
Error max. :		5	5	8	5	6	8.5	4	7	7	8	5	8
" mín. :		0	1	0.8	1	1	1	1	1	1	1	0.3	1

Término medio : 8.5% de error máximo

" " : 0 " " : mínimo

La 1er. columna de cada tiempo corresponde a determinación de acidez de la 2a.

BENZALDEHIDA - SU OXIDACION POR KMnO4

He practicado las determinaciones en idéntica forma que para las aldehidas tratadas anteriormente, manteniendo la concentración N°/10 para la solución de aldehida, y la N° 2/25 para el permanganato y de N° 3/75 para el ácido sulfúrico.

El sistema operatorio y los requisitos observados han sido los mismos que en las determinaciones anteriores, variando solo la reacción específica que en el caso de la benzaldehida ha sido la de Cuniase y Rackowski. Previa destilación del precipitado bisulfítico obtenido como explico al tratar el metanal, pero en este caso destilo la benzaldehida a los 179.5°, añado al producto destilado 3-4 c.c. de reactivo de Fisher bien puro y recientemente preparado, agito, diluyo a 400 c.c. Reposa el precipitado en sitio fresco, 2 horas, filtro y lavo el precipitado con agua adicionada de alcohol lavo el precipitado del filtro con alcohol absoluto, repito varias veces el tratamiento hasta disolución completa, evaporo el alcohol de la solución recogida en recipiente tarado y el peso de la benedifenilhidrazina multiplicada por 0.54 expresa la benzaldehida contenida en el volumen considerado.

Estas determinaciones las he debido repetir constantemente para la benzaldehida por su gran tendencia a oxidarse

trabajando con producto **Percol** envasado en tubos cerrados a la lámpara, de donde retiraba pequeñas fracciones que guardaba en frasco a tapa de esmeril parafinada; y el resto quedaba en recipiente cerrado nuevamente a la lámpara. Completando esta titulación característica con titulaciones colorimétricas por el reactivo de Schiff en el colorímetro Dubouq, norma que he seguido en todas las determinaciones cuantitativas.

Los resultados numéricos de esta serie de determinaciones, así como las gráficas resultantes, son los que se expresan a continuación:

VELOCIDAD DE REACCION
BENZALDEHIDA MAS PERMANGANATO Ia. EXPERIENCIA

t	a - x	k
0"	0.53000	0.0000412
5"	0.52975	0.0000416
10"	0.52949	0.0000411
15"	0.52925	0.0000410

Término medio: $0.0000412 \times 10^{-5} = 4.12 \times 10^{-5}$

VELOCIDAD DE REACCION

BENZALDEHIDA MAS PERMANGANATO

ExpNo.	Valores de k				
	0f'	5f'	10f'	15f'	20f'
1	-	0.0000416	0.0000417	0.0000410	0.0000410
2	-	0.0000388	0.0000388	0.0000388	0.0000385
3	-	0.0000430	0.0000428	0.0000411	0.0000419
4	-	0.0000390	0.0000390	0.0000385	0.0000380
5	-	0.0000407	0.0000408	0.0000408	0.0000408
6	-	0.0000430	0.0000419	0.0000423	0.0000429
7	-	0.0000428	0.0000420	0.0000418	0.0000416
8	-	0.0000418	0.0000416	0.0000410	0.0000415
9	-	0.0000411	0.0000415	0.0000410	0.0000409
T. Medio :		0.0000414	0.0000411	0.0000410	0.0000408

Por tanto : $k = 10^8 : 410$

El cómputo de errores de esta serie de experiencias ha alcanzado su máximo de 17% valor que ha sobrepasado los anteriores, atribuyéndolo a la poca estabilidad del compuesto en estudio. El error mínimo ha sido de 1% según revela el cuadro que sigue:

COMPUTO DE ERRORES

VELOCIDAD DE REACCION - BENZALDEHIDA MAS KMnO_4

Ex.No.	0'	5'			10'			15'			20'		
1	-	1%	2%	76,	2%	3%	9%	2%	5%	19%	-----		
2	9	-3	-7	17	-5	-8	-11	-3	-7	-15	-6	-1	-4
3	-	5	1	9	5.3	2	1.4	2.1	1.7	3	1.3	5	1.2
4	-	5	-3	-10	-6	-1	10	-3	-7	-4	-3	9	-16
5	-	1	-1.5	8	-3	2	4	-3	-9	5	1	3	12
6	-	7	3	12	2.5	3	7	8	6.5	9.9	5	7.2	11
7	-	4	3.5	1.2	5	3	12	3	5	12	3	6	-9
8	-	1	3	9	3.1	3	-8	2	3.1	9	2.5	7	14
9	-	3	5	1	1.2	4	-7	2	9	4	3	2.1	6
N.máx. :	7	7	17	5	4	14	8	9	15	6.3	7	16	
N.mín. :	1	1	1	1.2	1	4	2	1.7	3	1	1	4	

T. medio de error máx.: 17%

" " " " mín. : 1%

Como en los casos anteriores, en el cuadro correspondiente al cómputo de errores, la primera columna se refiere a la valoración del ácido benzoico formado, la segunda al oxígeno activo y la tercera a la aldehído remanente en la solución.

A continuación presento las gráficas referentes a la oxidación de cada una de las aldehídos estudiadas, por el procedimiento del permanganato, de potasio, tomando las concentraciones correspondientes a los valores medios hallados.

VELOCIDAD DE REACCION

GRAFICAS DE OXIDACION DE ALDEHIDAS POR $KMnO_4$

0 - x

.

benzaldehído

etanal

metanal

0'

5'

10'

15' t

20'

-- Velocidad de reacción --

Experiencias: oxidación de aldehídos mediante H_2O_2

- OXIDACION DE ALDEHIDAS MEDIANTE H_2O_2 -

Este procedimiento lo realizo con el empleo de soluciones equimoleculares en concentracion N. para el oxidante y la sustancia a oxidar.

Siguiendo las indicaciones indicadas en el método del permanganato, preparo soluciones puras de cada aldehida en concentracion de una molécula gramo por litro de soluci6n; y a parte preparo un volumen igual de agua oxigenada. también en concentracion normal. Esta agua oxigenada está previamente valorada siguiendo la técnica siguiente: Neutralizo un volumen dado de la soluci6n comercial al 3% de la casa Pouleno; la neutralizaci6n se verifica con hidrato de bario normal décimo, deajo en reposo en la oscuridad 24- 48 horas, filtro luego varias veces, 5titulo la soluci6n obtenida y preparo la diluci6n Normal necesaria.

Coloco en el term6stato preparado segun ya he detallado al considerar el método, del permanganato, y mantenido a 25° volúmenes iguales de ambas soluciones normales en sus respectivos recipientes hasta que tomen la temperatura expresada, añado luego el oxidante a la aldehida, agito, retiro inmediatamente 10 c.c. de la mezcla, cuya reacci6n paraliz6 por la adici6n de 1 c.c. de ácido sulfúrico al 20% y repito en forma análoga la toma de muestras cada

5' en cuatro series. Titulo las soluciones en estudio valorando simultáneamente el ácido orgánico formado, empleando para ello Na(OH) N/5 ; previa deducción de la acidez correspondiente al compuesto paralizante de la reacción; el oxígeno activo por el agua oxigenada existente en la solución que determino cuantitativamente con solución de permanganato de potasio N/2 y la aldehído remanente que valoro por la reacción colorimétrica de fucsina sulfurosa. Esta triple valoración cuantitativa, a la vez que me sirve de control para los resultados numéricos es la base para el cómputo de errores que establezco.

Mediante los métodos expuestos al tratar la primera parte de este capítulo , establezco el orden bimolecular de la reacción, pues los valores numéricos a los cuales llego son:

1.7531 1.8120 1.7431 1.7714 1.8099

que sensiblemente paralelos indican la equivalencia de : $\underline{n} = \underline{2}$

Aplicando la expresión de las reacciones de segundo orden, fijo el valor numérico de k y de acuerdo con los valores medios de las concentraciones en los intervalos de tiempo, trazo la curva de velocidad correspondiente a la reacción.

A continuación siguen los valores numéricos:

VELOCIDAD DE REACCION

METANAL MAS H₂O₂

ExpNo.	Valores de k				
	0°	5°	10°	15°	20°
1	-	0.00000441	0.00000451	0.00000450	--
2	-	0.0000045	0.00000458	0.00000448	0.000004
3	-	0.00000458	0.00000412	0.00000400	0.00000399
4	-	0.0000044	0.0000044	0.0000047	0.00000448
5	-	0.0000043	0.00000475	0.00000414	-----
6	-	0.0000045	0.0000044	0.0000045	0.00000479
7	-	0.0000044	0.0000045	0.0000046	0.-----
8	-	0.0000043	0.00000403	0.0000044	0.00000437
Término medio:		0.00000442	0.00000439	0.000004420	0.00000437

Luego : $k = 10^{-6} \cdot 441$

El cuadro siguiente expresa el cómputo de los errores cometidos al hallar los valores numéricos, cómputo calculado de acuerdo con la triple determinación cuantitativa practicada

COMPUTO DE ERRORES

VELOCIDAD DE REACCIÓN

METANOAL MAS AGUA OXIGENADA

Ex.No.	0°	5°			40°			15°		
1	-	1.3%	2%	4%	1%	1.8%	5%	11%	3%	3%
2	-	1	2.2	4	1.3	3	3	1.5	2	4.1
3	-	1.8	2	5	1.1	1	3	1	2	4
4	-	1.4	3	7	1.7	2	4	1.3	3	3.1
5	-	1	2	4	1	3	1	1	2	3
6	-	1	2.8	3	1.2	2	3	1	3	4.7
7	-	1.3	2	8	1	1	4	1.4	4	6
8	-	1	4	5	1.4	2	5.3	1	2	3
Error máximo :		1.8	4	3	1.73	5.3	1.5	4	6	
" mínimo :		1.2	2	8	1	1	1	2.8	3	

Término medio de error máx. : 6%

" " " " " mín. : 1%

VELOCIDAD DE REACCION
ETANAL MAS AGUA OXIGENADA

En la oxidación del etanal por el agua oxigenada, no he modificado absolutamente nada respecto al sistema operatorio, ni a las concentraciones iniciales; del oxidante, y el cuerpo a transformar.

El orden de la reacción es 2 análogamente a lo que ocurre con su homóloga: la aldehído metilica, orden de reacción que está debidamente establecido por los resultados numéricos al aplicar la fórmula: $n = 1 + \frac{\log \frac{t}{t_0}}{\log 2}$.

He hallado el valor de la constante de velocidad teniendo en cuenta la expresión para las reacciones bimoleculares

$k = \frac{1}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ con la que he obtenido resultados muy concordantes para la concentración establecida para mis experiencias y también para concentraciones variadas con las que he realizado determinaciones a título de ensayo para verificar la exactitud de los resultados a que llegaba.

La transformación se ha verificado lo mismo que en todos los otros estudios de velocidad de reacción, en termóstato mantenido a 25.0° con las precauciones de técnica ya expresadas al tratar generalidades de manipulación.

La exactitud del título de los reactivos y sus

sustancias a transformar, ha sido motivo de determinaciones, verificando o corrigiéndolas según los casos. Las soluciones de aldehído han sido preparadas en el momento de la experiencia

Como en todas las experiencias anteriores, he titulado la transformación paralizada con intervalos de 5' a partir del momento inicial, y he investigado cuantitativamente la marcha de la reacción por los tres procedimientos de análisis citados: dosificación de acidez, de oxígeno activo y de aldehído no transformada, hallando el cómputo de errores que establezco al final de esta serie de experiencias, como deducción de dichos valores parciales.

La gráfica de esta transformación la constituye una curva interpretativa de la velocidad de reacción construida con los datos de concentración dados en las experiencias diarias. Los cuadros de valores que siguen llevan a un resultado final comparativo que coloca a la aldehído etídica como un término medio de aceleración en la oxidación con respecto a los otros términos de la serie: la aldehído metídica y la benzoica.

Siendo el etanal un compuesto muy oxidable, he debido titular muy a menudo la aldehído con que realizaba mis determinaciones, titulación que realizaba por la fenilhidracina: 3.2 gramos del líquido a titular se disuelven en 20 c.c. de alcohol

y se deja caer de una bureta la solución de fenilhidracina bien pura en proporción de 10.8 gramos de fenilhidracina diluidos con alcohol a 100 c.c. hasta que desaparezca la aldehído y que al operar por toque no reduzca el licor de Fehling, dando el número de c.c. de la solución de fenilhidracina empleados, el tanto por ciento de acetaldehído existente en la solución.

Al tratar esta parte experimental, cumplo expresar mi mejor agradecimiento al Dr. Luis Guglielmelli, por sus indicaciones referentes a caracterización de aldehídos, en las normas a seguir.

VELOCIDAD DE REACCION
ETANAL MAS AGUA OXIGENADA

Exp No	Valores de k				
	0''	5''	10''	25''	20''
1	-	0.00000514	0.00000516	0.00000520	0.00000529
2	-	0.00000526	0.0000048	0.000005135	---
3	-	0.00000513	0.00000524	0.00000524	0.00000538
4	-	0.00000503	0.00000509	0.00000577	0.00000570
5	-	0.00000557	0.00000522	0.00000531	0.00000524
6	-	0.00000607	0.00000630	0.00000455	0.00000542
7	-	0.00000533	0.00000527	0.00000609	0.00000500
8	-	0.00000544	0.00000553	0.00000531	0.00000527
T. medio =		0.00000541	0.00000530	0.00000529	0.00000527

Por tanto : $k = 10^{16} \cdot 532$

COMPUTO DE ERRORES

VELOCIDAD DE REACCIO Q ETANAL MAS AGUA OXIGENADA

Exp.No	0°	5°			10°			15°		
1	-	.2%	.4%	.7%	.3%	.7%	.9%	.9%	.7%	.11%
2	-	.1	.4	.3	.5	.2	.12	0.8	.3	.9
3	-	.4	.3	.5	.1	.2	.3	.2	.7	.5
4	-	.1	3.5	.2	.7	9.5	.4	.8	.3	.15
5	-	1.3	.3	.8	.1	.3	1.8	0.5	1.2	3.1
6	-	.8	.4	10	7.5	12	10	.3	.5	.11
7	-	.2	.1	.3	1.2	.4	.6	.8	.4	.5
8	-	0.8	1.3	.2	.7	10	1d	0.2	1.8	.3
Error máx.:		8	4	10	1	12	12	9	7	15
" mín:		0.8	1	2	7.5	2	4	0.2	1.8	3

Término medio : 15% de error máximo

" " : 0.2% " " mínimo

Los valores numéricos de cada columna se refieren a las determinaciones cuantitativas de acidez, oxígeno activo y aldehído remanente, que he explicado al tratar las anteriores experiencias.

VELOCIDAD DE REACCION

BENZALDEHIDA MAS AGUA OXIGENADA-

La transformación se ha verificado con el sistema operatorio ya indicado: trabajando en termóstato a 25° colocando en recipientes bien cerrados y lastrados las soluciones N./4 de aldehído benzoico pues el coeficiente 1/300 de la solubilidad de la benzaldehído no permite trabajar con soluciones normales. Por esta reacción el oxidante ha tenido en estas determinaciones de benzaldehído un título inferior al mantenido en las otras series, debiéndose emplear aquí soluciones N/4 para ser paralelas a las de la aldehído a tratar y el agua oxigenada .

Colocados aisladamente en el termóstato el oxidante y la solución de aldehído hasta que alcancen la temperatura del baño, y recién entonces mezclo en igualdad de volúmenes las soluciones N/4 de benzaldehído y de agua oxigenada, inmediatamente retiro 10 c.c.: de la mezcla sobre 0.5 c.c.: de ácido sulfúrico al 20%, a fin de paralizar la reacción, pues está demostrado que bastan pequeñísimas cantidades de ácido sulfúrico de dicha concentración para paralizar la acción del agua oxigenada.

Repito la toma de porciones de la solución en reacción con intervalos de 5' y luego procedo a valorar la marcha de la reacción, titulando cuantitativamente, y como en los casos

anteriores, el ácido orgánico formado, el oxígeno activo aún presente y la aldehído residual, de la media de estos valores parto para calcular el valor de la constante de velocidad de reacción, y a partir de las concentraciones iniciales, siguiendo el método detallado al tratar la marcha del metanal y del etanal, estudio el orden de velocidad de la reacción, que establezco bimolecular por hallar los valores: 1.875 1.5975 1.738 1.664 que hacen de:

$$n = 2$$

Para las titulaciones he empleado Na(OH) en concentración N/5 al valorar la acidez; deduciendo en cada caso la acidez inicial debida al ácido sulfúrico al 20% empleado como paralizante. La benzaldehído ha sido valorada por la reacción del clorhidrato de fenilhidracina detallado al tratar la reacción del mismo término de aldehído por permanganato. La aldehído remanente ha sido evaluada de acuerdo con esta valoración específica, mediante la reacción colorimétrica de Schiff que me indicaba la cantidad de benzaldehído que no había reaccionado en los intervalos de tiempo fijados. Trabajando con el colorímetro Dubosq y empleando como patrón una solución pura con un % conocido de aldehído.

El oxígeno activo ha sido titulado empleando soluciones de permanganato N/5.

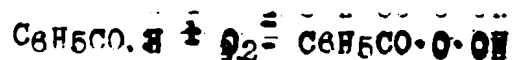
El tema "Oxidación de la benzaldehído por

el agua oxigenada " hesido estudiado por J. Kastle y H. Lovenhart, pero no desde el punto de vista de la velocidad de reacción sino como : " Asociación y oxidación de la aldehida benzoica por el agua oxigenada " que tratan también en catálisis. -(American Chemical Journal - 27 - 636 - Baltimore)

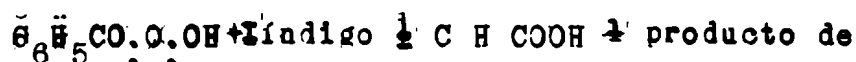
En este estudio se establece la const. constitución de un compuesto intermedio: $C_6H_5CO.O.OH$ que denominan peróxido de benzilhidrógeno, y que ponen de manifiesto por la acción de un reductor tal como el índigo, transforma a este peróxido de ben oil hidrógeno dando ácido benzoico y como producto residual, el compuesto de oxidación del índigo.

Al tratar el tema en la mencionada revista los autores plantean la siguiente ecuación:

Ia. fase:



ii. fase:



oxidación del índigo. De esta reacción deducen la existencia del producto sobre-oxidado, que por acción de un agente reductor cede oxígeno y se estabiliza.

Volviendo al tema en estudio: velocidad de reacción en la oxidación de la aldehida benzoica, a continuación

expreso los valores numéricos hallados en las determinaciones prácticas realizadas:

VELOCIDAD DE REACCION
BENZALDEHIDA MAS AGUA OXIGENADA

Ex.N.	Valores de k				
	0''	5''	10''	15''	20''
1	-	0.00000751	0.00000749	0.00000743	0.00000744
2	-	0.00000738	0.00000742	0.00000741	0.00000741
3	-	0.00000764	0.00000755	0.00000758	0.00000758
4	-	0.00000772	0.00000769	0.00000771	0.00000769
5	-	0.00000730	0.00000728	0.00000726	0.00000725
6	-	0.00000741	0.00000738	0.00000744	0.00000741
7	-	0.00000759	0.00000762	0.00000760	0.00000758
8	-	0.00000763	0.00000754	0.00000757	0.00000757
9	-	0.00000770	0.00000769	0.00000761	0.00000759
10	-	0.00000745	0.00000754	0.00000742	0.00000749
T.: medio:		0.00000753	0.00000751	0.00000750	0.00000750
		de donde el valor de		$k = 10^{-6} : 751$	

COMPUTO DE ERRORES

VELOCIDAD DE REACCION - BENZALDEHIDA MAS H₂O₂

Ex. N.	0'	5'			10'			15'			20'		
1	-	0.5%	3%	2%	2%	3%	7%	3%	7%	2%	3%		
2	-	7	9	17	3	5	8	5	4	1	4	9	12
3	-	3	4	9	3	4	12	3.1	7	8	3	5	4
4	-	5	12	3	5	2	4.3	9	12	17	9	12	16
5	-	9	10	4	6	9	11	6	4	10	3	7	9
6	-	3	7	9	4	7	10	2	5	8	4	9	12
7	-	1.5	4	11	3	9	16	5	3.5	12	3	9	3.3
8	-	4	6	9	1.8	3	7	4	9	10	1.65	9	
9	-	1	3	5.1	2	5	12	3	7	8	2	3	8
10	-	7	9	12	3	9	14	5	8	14	8	10	15
E. máx.:		9	12	17	6	9	16	9	12	17	9	12	16
Error mín.:		0.5	3	2	3	7	2	3.5	2	2	2	3	3.3

Término medio de error : 7% (máximo)

" " " " : 0.5% (mínimo)

En esta serie de determinaciones los errores han sobrepasado el máximo alcanzado en las transformaciones, debido a la poca estabilidad del compuesto, que revela una gran tendencia a oxidarse aún por la sola acción del oxígeno del aire, lo que obligaba a corregir constantemente el título de la aldehído pura.

Las gráficas siguientes expresan la curva de la velocidad de reacción en la oxidación de las aldehidas en estudio, empleando el agua oxigenada como oxidante.

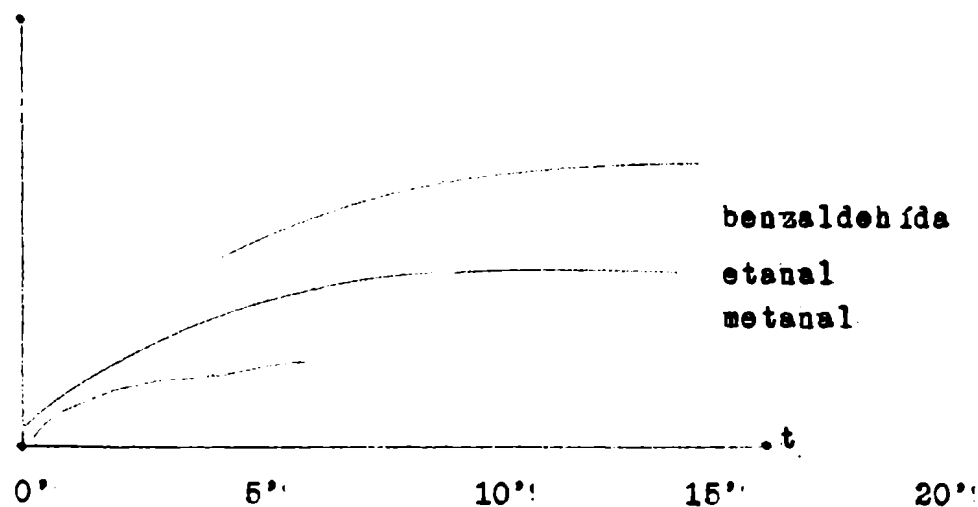
Han sido trazadas tomando las concentraciones medias de todas las series de cada una de las aldehidas en estudio; concentraciones que corresponden a los intervalos de tiempo en que se ha observado la marcha de la reacción.

Las abcisas corresponden a los intervalos de tiempo, y las ordenadas a las concentraciones iniciales respectivas.

GRAFICO DE VELOCIDAD DE REACCION

OXIDACION DE ALDEHIDAS POR H_2O_2

a-x



--- OBSERVACIONES @--- Habiendo notado que la luz

 ejerce acción aceleradora en la disociación del agua oxigenada,
 he realizado las experiencias conservando en un todo la técnica
 indicada , y dentro de las concentraciones expresas, pero verifi-
 cando las transformaciones en dos nuevas series : una en la que
 he expuesto la mezcla en reacción, dentro del termóstato , pero
 en forma tal que las sustancias a transformar reciban la luz
 solar , de modo que la temperatura de 25° no está dada en estos
 casos por el Bunsen solamente, Realizando varias veces las de-
 terminaciones con cada aldehído y repitiéndolas en la misma for-
 ma para cada aldehído en estudio, con ambos métodos de oxidación,
 conservando constantes las concentraciones al iniciar las reaccio-
 nes, llego a establecer los siguientes valores para la constante
 de velocidad respectiva:

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION

ALDEHIDAS MAS H₂O₂ 25° - LUZ SOLAR

Metanal :	5'	10'	15'	T. M.
k =	0.000005377	0.000005402	0.000005798	15°.: 526
Etanal :	0.00000532	0.000005920	0.000005841	15° 561.
Benzald. :	0.00000802	0.00000794	0.00000762	15°.: 786

Como se observa por los datos comparativos, la influencia

de la luz se traduce en un aumento de velocidad interpretado para la misma concentración por aumento en la constante de velocidad.

Repetidos los ensayos con las mismas concentraciones y análogo sistema operatorio, pero trabajando en la oscuridad, en la cámara oscura, dando luz solo en el preciso momento de comenzar la reacción, luego verificando lo mismo que en los casos anteriores, varias determinaciones para cada término de aldehído, a los siguientes resultados en término medio:

VELOCIDAD DE REACCION - ALDEHIDAS MAS ~~150~~ ¹²⁰²
EN LA OSCURIDAD - a 25.°

Aldehídos	Valor de k			
	5'	10'	15'	T. M.
Metanal	0.00000207	0.00000227	0.00000206	0.00000213
Etanal	0.00000502	0.00000493	0.00000488	0.00000494
Benzaldehído	0.00000703	0.00000694	0.00000683	0.00000693

Del conjunto de todas estas determinaciones llego al cuadro que expreso en la siguiente página, el que pone de relieve la influencia de la luz en las oxidaciones verificadas mediante el agua oxigenada, pues se obtienen valores mínimos cuando la reacción se verifica en la oscuridad, máximos si la luz se plena y medios

cuando esta es difusa. Esta alteración en los valores de la constante se ha mantenido para toda la serie de aldehídos en el procedimiento que emplea como oxidante el agua oxigenada .

OXIDACION DE ALDEHIDAS POR H₂O₂

Influencia de la luz : Variaciones : Valores de k

	Metanal	Etanal	Benzaldehida
Oscuridad	0.00000213	0.00000494	0.00000693
Luz media,	0.00000434	0.00000533	0.00000751
Luz solar	0.00000528	0.00000581	0.00000788

Igual condición han observado en su estudio de oxidación de la aldehído fórmica por la acción del agua oxigenada J. J. Kastle y H. Lovenhart (Amer. Chem. Soc. (1896): habiendo realizado la experiencia a diversas temperaturas y en todos los casos indica una notable influencia que se traduce por aumento en el valor de la constante de velocidad de la reacción .:

Efectuados análogos ensayos con la serie de aldehídos en estudio y el permanganato de potasio como oxidante , manteniendo siempre las concentraciones iniciales y sin variar en lo mas mínimo el manual operatorio. Realizando siempre varias determinaciones con cada término de la serie,

y hallando luego los valores medios de la constante k llego a los resultados siguientes: para las experiencias verificadas en la oscuridad :

- VELOCIDAD DE REACCION -

OXIDANTE : KMnO4 - EN LA OSCURIDAD - (a.º25)

Aldehidas	Valor de k			
	5'	10'	15'	T. M.
Metanal	0.0000110	0.0000107	0.0000104	0.0000107
Etanal	0.0000309	0.0000305	0.0000305	0.0000305
Benzaldehí	0.0000415	0.0000410	0.0000410	0.0000412

Verificando a su vez las experiencias de oxidación de las aldehidas en estudio por el método del permanganato, pero en forma tal que la transformación se realice a plena luz, para lo cual aprovecho la luz solar, sin alterar por lo demás, ninguna de las otras condiciones de experiencia, establezco el siguiente cuadro de valores numéricos , que no son sino el término medio de los hallados al transformar las soluciones de las aldehidas metílica, etílica y benzoica , dentro de la concentración N/4 ya expresada, y trabajando en el termóstato a la temperatura indicada.

VELOCIDAD DE REACCION

OXIDACION DE ALDEHIDAS POR KMnO₄ (LUZ SOLAR)

Aldehidas	Valor de k			
	5'	10'	15'	T. M.
Metanal	0.0000145	0.0000133	0.0000123	0.0000134
Etanal	0.0000308	0.0000304	0.0000304	0.0000305
Benzald.	0.0000417	0.0000405	0.0000403	0.0000415

Los valores para la constante de velocidad en las transformaciones a luz difusa los he obtenido en el conjunto primero, y de todos estos valores medios de oxidación a plena luz, a luz difusa y oscuridad establezco el siguiente paralelismo :

OXIDACION DE ALDEHIDAS POR KMnO₄

Influencia de la luz : Variaciones del valor de k

	Metanal	Etanal	Benzaldehida
Oscuridad	0.0000107	0.0000305	0.0000412
Luz media	0.0000116	0.0000304	0.0000412
luz solar	0.0000134	0.0000305	0.0000415

Por la observación de este último cuadro de valores se ve que en las oxidaciones de la serie de aldehídos por el permanganato, solo se ha encontrado una pequeña diferencia en los valores del coeficiente de velocidad, variando la luz, en la oxidación de la formaldehído, diferencia que atribuyo mas bien a la naturaleza del compuesto sensiblemente activo a las variaciones de la luz, y no a mayor acción del oxidante por variaciones de dicho agente.

La acetaldehído no ofrece variación alguna en los valores numéricos respectivos, lo que indica que la diferente intensidad de la luz no ejerce acción alguna sobre ella, ni tampoco sobre el permanganato.

En cuanto a la benzaldehído, revela una muy pequeña oscilación en aumento para el valor de la constante de velocidad en la transformación verificada a plena luz, pero siendo de valor tan pequeño 0.0000003 puede considerarse despreciable y debido a la gran oxidabilidad del compuesto.

Como consecuencia de las observaciones expresadas, y del estudio de las transformaciones realizadas establezco estas conclusiones parciales relativas al tema "Velocidad de reacción"

- CONCLUSIONES -

1 - Los valores de la constante de velocidad de reacción, en la oxidación de aldehídos, varían para los distintos términos de la serie .

2 - La luz ejerce una aceleración en el coeficiente de velocidad de reacción en la transformación de las aldehídos oxidadas por el agua oxigenada .

3 - La constante de velocidad de reacción varía en una misma reacción, según el oxidante empleado.:

-- TERMOQUIMICA y CALORIMETRIA --

- TERMOQUIMICA -

La transformación en energía calorífica es, de todas las transformaciones que puede sufrir la energía química, la que más comúnmente se realiza, y que puede valorarse cuantitativamente en todas las reacciones en que se verifica; por estas razones es uno de los capítulos mejor estudiados teóricamente y experimentalmente.

La historia de la termoquímica comienza con los problemas técnicos y fisiológicos que Lavoisier y Laplace; Rumford, Berthollet y Despretz plantearon y trataron de resolver, habiendo establecido los primeros, la energía térmica de la formación y descomposición de un cuerpo a partir de sus elementos.

La calorimetría considera tres formas diferentes de variación de la energía: Absorción o desprendimiento de calor; trabajo efectuado y variación de la energía interna. Todas estas transformaciones se realizan en virtud de ciertos principios del dominio de la termoquímica, vinculados estrechamente a los de termodinámica, razón por la cual no puede hacerse abstracción de una de estas ramas al tratar la otra. Así, un sistema físico-químico en reacción sufre una transformación tal que lo lleva nueva -

mente a la temperatura inicial, tendremos, de acuerdo con la ley de la conservación de la energía, que el calor desprendido q más el trabajo externo efectuado A , debe ser igual a la pérdida de energía interna sufrida por el sistema. A la suma de la energía calorífica desarrollada y el trabajo exterior efectuado, llama Thomsen "efecto térmico". Como tanto el calor desarrollado, como la variación de la energía pueden ser positivos o negativos, resulta que también la energía interna adquiere valores de igual índole.

La magnitud del efecto térmico se expresa en calorías y es igual a la diferencia del total de energía contenida en las sustancias que forman el sistema antes y después de la transformación; por tanto: $dE = dq + dW$

Thomsen y Berthelot son los fundadores de la moderna termoquímica, y el resultado de sus investigaciones teóricas se expresa con los siguientes principios fundamentales de termoquímica: I° La cantidad de calor producido en una reacción dada es la medida de la suma de los trabajos físicos y químicos verificados en dicha reacción.

Este principio vincula la acción de la afinidad, midiéndola por la cantidad de calor producido en las transformaciones químicas.

II° El efecto térmico de la transformación quí-

mica de un compuesto solo depende del estado final e inicial; sin tener en cuenta los estados intermedios." Es conocido con el nombre de principio de Hess. Este principio es llamado por Berthelot el de la equivalencia calorífica o sea el del estado inicial y final, y constituye según Thomsen "una ley de considerable importancia en las investigaciones termoquímicas, pudiendo ser aplicado para dar el efecto térmico de un gran número de procesos químicos"

III "Todo cambio realizado sin la intervención de una energía extraña tiende a firmar el cuerpo o el sistema de cuerpos que desarrollen mas calor"

Es debido a Thomsen el establecimiento de este principio; aunque lleva el nombre de Berthelot por ser el quien lo dió a conocer. Es muy discutido, pues tiene muchas excepciones tales como algunas reacciones endotérmicas realizables espontáneamente a temperatura ordinaria, las reacciones reversibles etc.; llegando la discusión al punto de que Nerst compara su aplicación al uso del barómetro para predecir el tiempo, y que muchos investigadores le niegan el dictado de ley o de principio. También es conocido por el nombre de principio del trabajo máximo . .

Los problemas mas importantes de la termoquímica pueden reducirse a : Calor de combinación o de formación;

calor de disolución, calor de neutralización y calor de combustión.

Constituyen un conjunto de problemas interesantísimos de continuas aplicaciones que abarcan hasta los seres vivos por las transformaciones de calor inherentes a sus funciones vitales.

De todos los restantes principios, aunque de menor interés que los citados traté los que se relacionan directamente con las transformaciones de mis investigaciones. Un hecho sobre el cual reposa toda la parte experimental es el de la conservación de la masa; que a pesar de ser muy combatido actualmente como consecuencia de las investigaciones de Landolt mantiene su importante aplicación en las determinaciones cuantitativas.

Dada la imposibilidad de apreciar directamente las variaciones de la energía interna de los cuerpos en reacción, único medio, según se desprende de los principios fundamentales, para medir la energía térmica de una reacción, y visto que un gran número de cuerpos no pueden ser formados a partir de sus elementos, se han ideado los métodos indirectos fundados sobre principios bien establecidos.

De estos principios, los más a menudo aplicados en las investigaciones que me han sido motivo de

principio son:

Si se operan dos series de transformaciones, partiendo de estados diferentes para llegar a un mismo estado final, la diferencia entre las cantidades de calor producido en los dos casos es precisamente la cantidad absorbida o desprendida cuando se pasa de uno de esos estados iniciales al otro.

Se explica perfectamente en casos como, el que sigue: Operando en iguales condiciones de calor y dilución, se hace actuar una corriente de oxígeno sobre anhídrido arsenioso, y se obtiene un resultado calorimétrico de 19.6 Cal.; y si a su vez actuara no ya el oxígeno sino el ozono sobre el anhídrido citado, el efecto térmico sería de 34.4 Cal. y la diferencia entre ambos 14.8 Cal. es el calor desprendido al pasar de oxígeno a ozono.

A su vez se cumple el principio recíproco del anterior: "Si se verifican dos series de transformaciones partiendo de un mismo estado inicial para llegar a estados finales diversos, la diferencia entre las cantidades de calor desprendido en los dos casos, es precisamente la cantidad de calor producido cuando se pasa de uno al otro de dichos estados finales."

En todos estos casos el calor producido es positivo si se cede al medio externo y negativo en caso contrario, y las reacciones respectivas se denominan exotérmicas si corresponden al primer grupo, y endotérmicas en caso contrario.

"Si un compuesto cede uno de sus elementos a otro cuerpo, el calor desprendido por la reacción es la diferencia entre el calor desprendido por la formación del primer compuesto mediante el elemento libre y el calor obtenido al formar el segundo mediante el mismo elemento libre. "

Este principio es de gran aplicación en la formación de compuestos orgánicos, sobre todo en las oxidaciones directas e indirectas, y aún en las mismas combustiones, es en las reacciones en que su importancia es mayor.

En el caso de la formación de compuestos a partir de sus elementos, reacciones de gran trascendencia en la química orgánica, las transformaciones se realizan apreciando los cambios de energía interna de acuerdo con el principio : " En dos sistemas de compuestos diferentes formados a partir de sus elementos o bien a partir de combinaciones binarias simples; la diferencia entre los calores de formación del primero y del segundo sistema, es igual al calor producido cuando uno de los sistemas se transforma en el otro".

La esfera de acción de estos principios es tan vasta que no solo se aplican *in vitro* para las reacciones de la química mineral y la orgánica, sino que también rigen las transformaciones directas e indirectas en los seres vivos.

71

II FACTORES QUE INFLUYEN EN EL VALOR DEL EFECTO TERMICO DE UNA REACCION---

--- ESTADO FISICO --- El valor del efecto térmico de una reacción varía mucho según sea el estado físico de las sustancias que intervienen en la transformación y es, por lo general menor para el estado diluido, aún fuera del calor de solución inherente al efecto observado cuando una sustancia se disuelve en un solvente dado; valor que no es constante para una misma sustancia.

Un gran número de reacciones, especialmente aquellas más importantes, se verifican también en soluciones diluidas, transformándose con una rapidez tal que hace más accesible su medida desde el punto de vista calorimétrico, pero debe tenerse en cuenta al expresar el efecto térmico de la transformación indicar también las condiciones en que se opera, a fin de establecer un buen punto de vista para comparaciones y deducciones ulteriores.:

Al operar las transformaciones con soluciones el cambio de temperatura ya comprobado y corregido, debe multiplicarse por el calor específico de la solución empleada; pero como este dato resulta muy difícil de hallar, en la mayoría de los casos los investigadores emplean los métodos de aproximación aún para los casos de soluciones concentradas.:

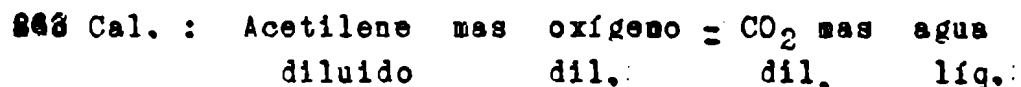
Detallaré estos métodos al tratar la forma de realizar los cálculos en las medidas calorimétricas.

La influencia del grado de agregación de las sustancias reaccionantes es muy visible en el estado líquido en el que se comprueba que el efecto térmico producido es menor para el constituyente diluido, que puro y dentro del estado de dilución, es menor a medida que disminuye la concentración de que se trata. Por la facilidad de manipulación se tratan muchas veces las sustancias en solución, siendo las más empleadas las soluciones acuosas, calculándose los valores termoquímicos a partir de transformaciones realizadas con soluciones diluidas.

A continuación se expresan los valores obtenidos para una misma reacción verificada con las mismas sustancias, pero en diferente estado físico :



pero si la reacción se realiza con soluciones se obtiene π



en que se observan resultados numéricos inferiores para el caso de menor concentración en los componentes (An. de Ph. et Ch. : V. Serie T. : IX) a datos análogos a estos dados por Berthelot llega Thomsen, pero los valores numéricos respectivos

311 Cal. y 258 Cal. son mas bajos que los obtenidos por Berthelot

-TEMPERATURA - Las ecuaciones termoquímicas se
sobre entienden siempre a la misma temperatura, pues esta tiene
una gran influencia en los valores calorimétricos, hasta tal punto
que la calorimetría de una reacción llega a cambiar de signo, se-
gún sea la temperatura a que se realiza.

Mellor propone a fin de establecer la
relación entre el efecto térmico de una reacción y la temperatura,
la expresión siguiente: $q = a + bT + cT^2$ de donde, igualando q a
cero se despeja el valor de T ; si se repiten los cálculos dan-
do siempre valores crecientes y decrecientes a q ; se llegan a ob-
tener valores también variables para T , pero en forma tal que, a
decrecimientos graduales de q desde 0 hasta - 10100cal. (va-
lores que expresan el efecto térmico de la reacción en los puntos
extremos considerados) se obtienen 2700° y 2827° respectivamente
para T en ambos casos en la transformación: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$
En otros casos: formación del ácido yodhídrico, la reacción es endo-
térmica a baja temperatura, y exotérmica a temperatura elevada
(M. Bobestein y V. Meyer) en tanto que en el caso del Si_2Cl_6 la
transformación exotérmica a baja temperatura se convierte en en-
dotérmica para el caso inverso., de estos casos y su comparación
con la estabilidad de los compuestos, que pueden ser muy fijos

a temperaturas extremas son inestables en los valores medios .

De esto se deduce que la clasificación de reacciones en exotérmicas y endotérmicas a pesar de ser a menudo muy conveniente, es arbitraria, y solo es una variable de la temperatura.

La luz ejerce también influencia en los valores termoquímicos, siendo apreciada su acción por Berthelot en el caso de la disociación del cloruro de plata, que calcula por la expresión inversa: $\text{Ag} \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{Ag} \text{Cl}$ y valora en 29.2 Cal.

Si actúan simultáneamente la temperatura y el estado de solución, su acción es recíproca y así se observa que las tablas de valores termoquímicos, cuando cambian ambos factores, a la par que se indica la magnitud del cambio termométrico, se expresa con el factor n el número de moléculas de agua por 1 de la sustancia empleada, y como consecuencia de un sinnúmero de casos de diversa índole estudiados, Thomsen en su obra de Termoquímica esta lece que: " El cambio ocurrido en el efecto térmico de los calores de solución para las saluciones estudiadas es siempre positivo aún cuando el efecto térmico de la disolución en particular sea positivo o negativo.." Análoga variación ocurre para la neutralización de ácidos, descomposición parcial de sales y

ácidos, así como disolución de soluciones acuosas en que la temperatura ejerce una apreciable influencia sobre la magnitud, del esfuerzo térmico, pero supone que es también aparente que estas influencias están estrechamente vinculadas con el calor específico de las soluciones empleadas.

El sistema operatorio seguido, por su parte, tiene también gran influencia en el valor calorimétrico de la reacción. Así el calor desprendido por una cantidad definida de Zn en ácido sulfúrico de concentración determinada se mantendrá constante si no se varían las condiciones de la experiencia, pero si dentro de las mismas condiciones enunciadas y sin variar la temperatura, se une el zinc a cualquier otro elemento y forma un par voltaico, es evidente que el efecto térmico habrá variado, pues una parte de la energía intrínseca de se habrá convertido en energía eléctrica, y la cantidad de energía transformada en calor será en este segundo caso menor que la correspondiente a la misma reacción considerada bajo la primera forma. Por otra parte si la energía de una molécula es siempre la misma, a la misma temperatura y dentro de los factores dados, todo cambio producido en ellos se traduce en una variación casi siempre paralela en las condiciones de los iones de la sustancia en cuestión, correspondiendo a cambios operados en la estructura interna del compuesto en reacción.

De todas estas observaciones y del estudio de los principios teóricos se establece que existe la imprescindible necesidad de realizar las reacciones en forma comparable, si se quiere llegar a resultados exactos. Existen reacciones perfectamente estudiadas la del cloruro de amonio formado a partir del amoníaco y el ácido clorhídrico, entre otras, transformación que puede verificarse en diez y ocho condiciones diferentes dando como consecuencia valores calorimétricos comprendidos entre los límites 42.5 Cal. partiendo de cuerpos gaseosos para formar también un compuesto gaseoso, 12.4 Cal. cuando todos cuerpos en el estado inicial y final son diluidos.

Siendo de tal importancia la influencia de los factores enunciados por la variación que introduzcan en el efecto térmico de la reacción, es indispensable establecer claramente las condiciones en que se realiza la transformación en estudio, y a este objeto se han propuesto una serie de convenciones:

Si no se expresa la temperatura, se entiende que se ha mantenido la general para el medio ambiente: 18°. Para expresar el estado físico de los cuerpos Ostwald aconseja encerrar entre paréntesis los cuerpos que reaccionan al estado gaseoso, y entre corchetes los que lo verifican en estado sólido; en cuanto a los que actúan en solución la abreviatura aq.; así la expresión

$U = (A) - (A_{aq})$, es decir que U es la variación de la energía térmica del pasaje de una molécula gramo del cuerpo A al estado de solución, esto es lo llamado calor de disolución.

Acostúmbrase a veces expresar las reacciones térmicas en cantidades atómicas, así en forma abreviada la expresión $(N_2, O) = -17.740 \text{ cal.}$ no indica la combinación de un átomo de O libre con dos de nitrógeno, como podría parecer, sino el calor de combinación de un equivalente gramo de oxígeno con la cantidad ya indicada de nitrógeno; por esto mas correcta es para el caso la forma : $(2N_2, O) = -2.17.740 \text{ cal.}$

Cuando un sistema sufre una serie de transformaciones que lo llevan al sistema primitivo, la variación de su energía calorífica debe ser nula, porque en caso contrario se tendría un aumento o una pérdida de energía lo que no es posible. Por otra parte, si a partir de un mismo estado inicial se lleva el sistema al mismo estado final ya se ha visto que la diferencia entre la energía calorífica correspondiente al estado primitivo y al estado final, debe ser siempre igual. En virtud de todos estos principios es que se pueden aplicar los métodos termoquímicos para el estudio de las reacciones calorimétricas aún en el caso de imposibilidad de una determinación experimental directa.

Si un sistema sufre una transformación

una temperatura t_1 a la variación de la energía térmica la llamaremos U_1 ; llevemos luego el sistema a la temperatura t_2 para a lo cual le añadiremos $(t_1 - t_2)c'$, siendo c' el calor específico de los productos de la reacción. Verificando nuevamente la reacción a la temperatura t_2 para volver el sistema a su estado inicial a la temperatura t_1 , el sistema en reacción absorberá una cantidad U_2 de calor desprendiendo $(t_2 - t_1)c$ cal. siendo c el calor específico de los cuerpos que reaccionan. Por tanto tenemos:

$$U_2 \text{ mas } (t_2 - t_1)c = U_1 \text{ mas } (t_1 - t_2)c' \text{ o bien:}$$

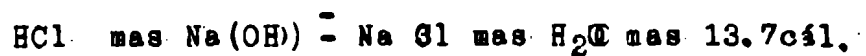
$$\frac{U_2 - U_1}{t_2 - t_1} = c - c' \quad \text{lo que significa que el aumen-}$$

to de energía calorífica del sistema se debe al mayor calor específico de los cuerpos que reaccionan, sobre el calor específico de los productos de la reacción.

La unidad calorífica que debiera emplearse es el erg y mas conveniente aún sería el kilo -joule equivalente a 100 ergs, pero por el momento mas se emplean las calorías, expresándose el efecto térmico de las reacciones en pequeñas o grandes calorías. En muchos casos las ecuaciones termoquímicas se expresan en forma muy simple, conviniendo que una ecuación química no solo representa las proporciones cuantitativas, sino también las variaciones de energía

de los cuerpos en reacción:

Así para el caso:



la expresión establecida significó que una molécula de ácido clorhídrico y una molécula de hidrato de sodio contienen tanta energía como una molécula de cloruro de sodio y una de agua mas la correspondiente a 13.7 cal.

-- CALORIMETRIA --

--- CALORIMETRIA ---

--- PARTE EXPERIMENTAL ---

El principal objeto de una investigación termoquímica es medir la cantidad de calor absorbido o desprendido en el proceso químico; pero ya se ha visto que los valores numéricos hallados no dan siempre una información directa de las variaciones sufridas en la magnitud de las fuerzas que actúan en las reacciones químicas, particularmente porque solo expresan la diferencia entre la energía de la molécula original y la últimamente formada y además, es de tener en cuenta que los valores termoquímicos están a menudo influenciados, como acabo de exponer, por muchos factores ya sean internos o externos con respecto a la reacción en estudio.

El método empleado en las investigaciones termoquímicas es de gran importancia para el éxito del trabajo y es por ello de primordial importancia insistir en la correlación del material a emplear y el perfecto ajuste de las piezas que compongan el aparato a emplear. Aunque el aparato a emplear es teóricamente independiente de la naturaleza de las sustancias en estudio, debe reunir ciertos requisitos indispensables sean cuales fueren las variedades empleadas, tales requisitos son: el aislamiento del recipiente calorimétrico y el medio externo, a fin de evitar o reducir al

mínimo la pérdida de calor por radiación de calor y debe tener una capacidad tal que evite las diferencias de calor producidas por radiación pues relacionadas con un volumen mayor dan una menor diferencia, volumen que se establece en 500 c.c. dentro de los límites generales de las cantidades de sustancias a emplear, y el aislamiento se consigue por ambientes aisladores tales como los ideados por Beethelot

- CALORÍMETRO - - - - -
Comunmente se emplea el calorímetro

de agua, llamado así porque consta del recipiente calorimétrico, fabricado comunmente de platino, y de un volumen tal que pueda contener fácilmente de 500 a 1000 c.c., el que se halla sumergido en una cantidad dada de agua contenida en un recipiente de plata, cobre o cualquier otro metal bien pulimentado y brillante, el que a su vez está rodeado y bien protegido de los agentes externos por una envoltura de fieltro u otra sustancia aisladora.

Está comprobado que es imposible valorar en forma exacta la corrección de la pérdida de calor por radiación en volúmenes menores que el indicado. El material mas apto para la fabricación del calorímetro es el platino por la poca capacidad calorífica y la inalterabilidad inherente, pero presenta el inconveniente de su alto costo, por cuya razón se le reemplaza con el cobre o mejor aún con el níquel y también con la plata que es muy ventajosa, sobre todo

si se tiene la precaución de dorar la superficie que va estar en contacto con los líquidos en reacción.

La forma que comunmente se da al vaso calorimétrico es comunmente la de un cilindro cubierto por una tapa del mismo metal para retener el vapor de agua producido en la transformación pues sino determina una diferencia de temperatura por la pérdida de calor; siendo conveniente que el recipiente tenga mucha mayor extensión en el eje longitudinal que en el transversal.

Son de recomendar y se emplean en muchas reacciones los calorímetros de vidrio, ventajosos por no ser material alterable y que permite dar muy poca espesor a las paredes; pero que a la vez, presenta los inconvenientes de la fragilidad y la desigual trasmisión del calor. No está de mas insistir en que la causa principal de error en lo referente al calorímetro consiste una vez aislado lo mas perfectamente posible del ambiente externo, en llevar al mínimo su radiación, y que recién con un vaso calorimétrico de 500 cms. se consiguen temperaturas que tengan variaciones por radiación suficientemente pequeñas como para que su influencia no se haga sentir.

En la práctica el calorímetro mas empleado es el de Berthelot, que describiré al tratar de las determinaciones experimentales por ser el que he aplicado en ellas.

--- AGITADOR --- Es necesario asegurar la homo-

geneidad de la temperatura y evitar mediante la agitación de la masa en reacción, diferencias locales de temperatura. El agitador circular es preferible al de váiven porque al girar sobre un eje vertical remueven todo el líquido de alto a abajo., siendo menos eficaces los que solo poseen movimiento lateral o cuyo eje de rotación no es exactamente vertical.

Cuando las medidas calorimétricas en estudio son de corta duración o requieren solo una precisión aproximada, basta agitar el conjunto en reacción con el vástago del termómetro, pero al considerar investigaciones precisas conviene el agitador de movimiento de rotación simple, y mejor aún los de poder ascendente y descendente terminados por un aro plano de sección análoga a la sección transversal del calorímetro, siendo mayor su acción si en lugar de uno está provisto de varios discos paralelos y mejor si se les practican hendeduras en forma de hache, pues al girar originan corrientes oblicuas que remueven totalmente la masa en reacción.

Aunque para la generalidad de las transformaciones es suficiente la agitación manual, en ciertos casos es indispensable un movimiento mecánico, que se consigue adaptando el agitador a un aparato de relojería o bien a pequeños motores eléctricos que por una polea transmiten y mantienen la agitación duran-

te el tiempo requerido.:

--- TERMOMETRO ---

La medición de la temperatura antes, durante y después de la transformación, constituye una de las operaciones mas delicadas para obtener exactitud en las medidas calorimétricas y exige un termómetro sensible usándose los divididos en 1/100 de grado y que por lectura con lente pueden dar una aproximación aún 1/10 menor. Los mas indicados son los termómetros de Bechmann o de cero variable, pues su costo relativamente bajo, los hace preferibles a los termómetros a resistencia y los elementos termo-eléctricos que recientemente empleados para ciertas medidas eléctricas solo tienen aún muy escasa aplicación en las investigaciones termoquímicas, por la sensibilidad y exactitud con que revelan los menores cambios de temperatura.

Para tener seguridad en la determinación de las variaciones de temperatura, y visto la indispensable lectura con varios termómetros, se requiere como operación previa el control y la corrección de la marcha de los termómetros a emplear. El examen de los termómetros calorimétricos debe realizarse el buen calibrado de la columna mercurial, y el valor del grado.

La comparación de los termómetros a emplear debe realizarse con relación a termómetros de 1/100 de

aproximación suministrados en casas de instrumentos de precisión, ya controlados. Cada termómetro puede presentar errores, ya de calibración o de escala, y por esto deben ser cuidadosamente verificados antes de emplearlos, verificación que se realiza por el método indicado, o por determinación de un cierto número de puntos fijos en la escala, o por calibre de la columna. En las experiencias, el termómetro se suspenderá libremente sobre el recipiente calorimétrico, a fin de que el depósito del aparato se balancee sobre el fondo del recipiente

- - CORRECCION DE ENFRIAMIENTO - - Las pérdidas de ca -

lor por radiación, exigen una corrección, y para conseguirla, se procede a observar a la par la temperatura de las sustancias en reacción así como las diferentes partes del aparato calorimétrico, por varios minutos antes y después de la reacción, a más de la constatación durante la reacción, y luego se procede a la corrección, que puede realizarse, según el método que indica Regnault, por radiación y dentro de las pequeñas variaciones termométricas, de la temperatura fuera de la experiencia, y compararlas proporcionalmente a la radiación de las diferencias anotadas dentro del intervalo que duró la reacción. A fin de evitar errores que pueden presentarse por consecuencia de las diferentes temperaturas a las que se haya realizado la transformación, se ha convenido fijar los límites entre 18° y 25.^o para su comparación.

Como uno de los defectos principales al valorar experiencias calorimétricas de la imposibilidad de evitar el intercambio de calor entre el calorímetro y el medio ambiente, por cuya razón se trata de reducirlo al menor valor posible y definirlo numéricamente para cada experiencia realizada. Para esto se comienza por instalar el calorímetro en un sitio del laboratorio que quede al resguardo de las corrientes, aislado del calor solar, y bien protegido del cambio externo por las diversas capas aisladoras y la envoltura externa de material mal conductor, por lo común fieltro, ebonita etc. A más cada recipiente solo está apoyado en el fondo del calorímetro sobre 3 soportes de madera o corcho y así obtener un aislamiento más completo.

Como a pesar de todas estas precauciones, siempre se constata variaciones de calor, es prudente (condición general a establecer), fijar la temperatura inicial lo más próxima a aquella en que es nulo el cambio con el ambiente exterior, pero como este punto es muy difícil de obtener, más común es observar la marcha del termómetro a intervalos regulares y lo más próximos posibles durante un espacio de tiempo en igual valor antes y después de la experiencia; establecer luego la diferencia total de temperatura en cada uno de estos períodos y por proporción fijar el coeficiente de enfriamiento para cada minuto o fracción de minuto según se haya hecho la anotación.

Al intervalo de la experiencia corresponde también una corrección análoga .pero para hallar la temperatura exacta al iniciar la transformación, se establece un gráfico según explicaré al tratar del valor en agua.

A fin de evitar en lo posible errores de valoración, es indispensable establecer este mismo coeficiente de enfriamiento con los líquidos que se van a emplear; y haberlos ^{dejado} listos dentro del mismo calorímetro un tiempo prudencial a fin de mayor uniformidad en la temperatura, .Teniendo en cuenta todos estos requisitos , pueden estudiarse reacciones rápidas producidas en soluciones diluidas tales como : calores de neutralización , de precipitación , de oxidación, de disolución etc. Debe adosarse también un termómetro exacto aunque no de precisión , al baño externo para controlar la invariabilidad de la temperatura del baño aislador.

--- CALCULOS--- El desarrollo de energía térmica de una reacción se obtiene una vez deducidos los coeficientes respectivos de enfriamiento, multiplicando la capacidad térmica del calorímetro por la variación de temperatura observada durante el intervalo de tiempo que haya durado la transformación. Este resultado numérico reducido a los valores moleculares de las sustancias en estudio, expresan el valor termoquímico de la reacción calorimétrica ob-

servada.:

67

Para el fin de hallar el resultado numérico del calor desprendido en una reacción se han propuesto numerosas fórmulas, pero aún cuando es más exacto emplear la inherente a cada transformación determinada, existen algunas como las que expongo a continuación que pueden aplicarse a la mayoría de las transformaciones y dan resultados de una aproximación muy recomendable.

Así en la expresión :

$$q = A (t - t_a) - (B - b) (t - t_b)$$

los valores calorimétricos de la capacidad calorífica de los líquidos empleados así como del calorímetro y sus piezas accesorias están representados respectivamente por A B y b; siendo t_a y t_b las temperaturas iniciales de cada uno de los líquidos en reacción, y t la temperatura final de la mezcla, habiendo realizado en cada dato las correcciones indicadas.

Otras fórmulas también de mucha exactitud se indican en las expresiones que siguen :

$$Q = t \cdot (a - p) \frac{m}{x} \cdot f \quad \text{en que } Q \text{ expresa el}$$

valor termoquímico de la reacción en estudio, siendo t la diferencia de temperatura (ya corregida entre el comienzo y el final de la reacción; a y p el respectivo equivalente en agua de las sus

tancias empleadas, m el peso molecular del cuerpo en reacción x el peso empleado del cuerpo en estudio y que debe haberse transformado totalmente y f el factor por el cual debe multiplicarse x para que iguale a m . La primera de las fórmulas es debida a Berthelot, y la segunda es la propuesta por Reissler en su tratado de termoquímica.

El valor en agua del calorímetro empleado así como de todas sus piezas accesorias se establece con toda exactitud por los procedimientos que luego expresaré, en cuanto al de las sustancias a emplear, si bien es cierto que está dado por las tablas el calor específico de muchos cuerpos compuestos tales como el agua, el vidrio etc. y de la totalidad de los elementos más usuales, para los cuales las mismas tablas indican los diversos valores a determinadas temperaturas, no es lo mismo para el calor específico de las soluciones, valores que ofrecen tal dificultad para establecerlos, que los investigadores solo llegan después de muchas determinaciones a fijar resultados aproximados y esto cuando tiene más éxito sus determinaciones (Thomson - Determinaciones Termoquímicas)

Por estas razones Berthelot ha propuesto, y es norma ya establecida, al realizar las determinaciones con soluciones diluidas, relacionarlas a volúmenes de agua equivalentes a los de las soluciones empleadas, y en estos casos, basta multiplicar

el volumen de la solución empleada por el calor específico del agua a la temperatura dada; en tanto que si se conoce el calor específico de la solución en reacción, para obtener el valor calorimétrico hay que multiplicar dicho valor por el cambio de temperatura observado y luego llevar el resultado numérico obtenido al peso molecular del cuerpo en reacción.

Si bien es cierto que al equiparar el calor específico de las soluciones en reacción con el equivalente de su contenido en agua, se comete un error, por su valor aproximado y no real, este error será tanto menor, cuanto mayor sea el coeficiente de la solución con que se trabaja. Recomiéndase como límite mínimo de dilución el de 3% o de soluciones semi-normales; pero según algunos investigadores, se obtienen los resultados mas exactos trabajando con soluciones N/20 o aun N/10 como mayor concentración.

Ya hemos visto que la unidad de calor empleada es la caloría, pero para apreciar la energía debe aplicarse una unidad correlativa y se establece que el valor de una caloría en "unidades absolutas" es prácticamente equivalente a 4183×10^7 ergs y por lo tanto igual a 4183 Joules unidad en la cual se tiende a expresar actualmente los valores termoquímicos, y como a menudo resulta que el joule es una medida demasiado pequeña para expresar la energía de las

transformaciones termoquímicas estudiadas, se emplea el kilo-joule unidad mil veces mayor que dicha denominación.

Si se verifican las transformaciones a partir de diferentes temperaturas iniciales, es necesario, para llegar a resultados comparables, tener en cuenta que la cantidad de calor desprendida en una reacción química no es una cantidad constante para distintas temperaturas, , aún cuando todas y cada una de las otras causas conserven sus demás caracteres físicos idénticos en todas las experiencias y la variación determinada por esa diferencia de temperatura estará determinada por la aplicación de la fórmula :

$$Q_T = Q_t \pm U - V$$

Siendo : Q_t el calor desprendido a la temperatura inicial t y Q_T el valor correlativo a la temperatura variable T , dando que U y V son los valores de las energías en las temperaturas ya enunciadas. Siendo estos todos los requisitos a observar en una determinación calorimétrica, paso a detallar las observaciones y los resultados deducidos de las determinaciones experimentales que he realizado.

-- Calorimetría : Oxidación de aldehídos --

--- VALOR EN AGUA DEL APARATO CALORIMETRICO ---

La capacidad térmica del calorímetro está dada por su "valor en agua" y comprende : la capacidad térmica del calorímetro y a mas la del termómetro, agitador y demás accesorios empleados, El valor en agua del vaso calorimétrico se puede hallar por varios procedimientos: por simple cálculo , multiplicando su peso por el calor específico de la sustancia que lo constituye, pero para esto es necesario que esté fabricado con una sustancia químicamente pura tal como el platino, cobre cristal , plata etc. y como la tapa y el agitador son de igual naturaleza que el vaso calorimétrico , se halla también su peso y se multiplica por el calor específico de la sustancia determinada.

En cuanto al termómetro empleado, sería de mucha dificultad establecer su valor en agua por no poder apreciar separadamente el peso del mercurio y el del vidrio que lo constituyen , pero la coincidencia de que el producto del peso de un volumen de vidrio, multiplicado por su calor específico, es igual al peso de un volumen igual de mercurio multiplicado por su calor específico así :

Vidrio : un volumen de 2.5 gr multiplicado por 0.190 (calor específico del vidrio = 0.475

y para un volumen igual de mercurio:

94

13.5 gr. por su calor específico : 0.034 - 0.469

valores sensiblemente iguales, por cuya razón, basta para hallar el valor en agua del termómetro, dado el volumen de la porción del termómetro sumergida en la solución en reacción, multiplicarlo por el factor 0.47 .:

En cuanto al valor térmico de la solución a emplear como ya he explicado, el valor del calor específico del disolvente del cuerpo disuelto se pueden deducir experimentalmente, pero con poca aproximación y gran complicación de operaciones, lo que, unido al pequeño error determinado por la negligencia de este valor , hacen que por lo general se tome como valor térmico de la solución el de su volumen de agua.

Este es el método empírico para hallar el valor en agua del calorímetro y sus piezas accesorias; el método experimental consiste en dadas dos volúmenes iguales de agua mantenidos a diferente temperatura, mezclarlos después de establecidos los respectivos coeficientes de enfriamiento, anotar la temperatura máxima obtenida en la mezcla, anotar la temperatura final para la consiguiente corrección y luego establecer el valor en agua con los datos ya corregidos aplicados a la siguiente expresión :

$$W = \frac{w_1 (t_1 - t) + w_2 (t - t_2)}{t - t_2} \quad \text{siendo :}$$

W = valor en agua del calorímetro completo

w_1 = al peso del agua fría empleada

t_1 = a la temperatura en el momento de la mezcla

w_2 = al peso del agua caliente empleada

t_2 = a la temperatura máxima producida después de la mezcla

tomando como calor específico del agua igual 1 .

El calorímetro empleado ha sido el de Berthelot que consta de un vaso cilíndrico de platino de 600 c.c. de capacidad y de paredes bien brillantes y muy pulidas, provisto de su tapa y su agitador ,ambos del mismo metal .: Este recipiente descansa sobre un soporte de madera de tres soportes y va colocado dentro de otro recipiente también cilíndrico de cobre perfectamente niquelado en su parte interna a fin de evitar la radiación, el que a su vez se agsla de la misma manera que el anterior y se coloca dentro de un manto enlozado de doble pared para contener el baño externo de agua, y que a su vez está aislado del medio ambiente por una total y espesa envoltura de fieltro. Este baño está provisto de un agitador a mano

Los termómetros pasan por un orificio central con que están perforadas las tapas de los dos recipientes metálicos, y los líquidos a reaccionar se introducen por una abertura cuadrangular que tienen

ambas tapas y que se cierra con una chapita corrediza.

Para la determinación coloco en el calorímetro un volumen de 250 c.c. de agua fría y lo coloco en un recipiente destinado a aislarlo del ambiente, agito continuamente y sigo la temperatura durante 5', simultáneamente he colocado en el calorímetro de platino otro volumen de 250 c.c. de agua también destilada, pero llevada a 63° : observo la temperatura inicial, agito continuamente, y anoto la marcha termométrica durante los mismos 5' de 30" en 30".

Las lecturas hechas han sido para el agua a temperatura ambiente a 18.2° : en una determinación de las realizadas:

0'	18.2	grados	
30"		18.20	"	
1'	18.18	"	
1'30"	18.18	"	
2'	18.16	"	
2'30"	18.15	"	
3'	18.16	"	
3'30"	18.15	"	
4'	18.12	"	
5'30"	18.10	"	
5'	18.07	"	dando, por lo tanto,

un coeficiente de enfriamiento igual á 0.05 grado por minuto.

En cuanto al agua a 63.° dió en el mismo tiempo las siguientes variaciones de temperatura :

0"	62.23	grados
30"	61.86	"
1'	61.58	"
1'30"	61.22	"
2'30"	61.08	"
2'30"	60.83	"
3'	60.35	"
3'30"	60.01	"
4'	59.85	"
4'30"	59.31	"
5'	59.02	"

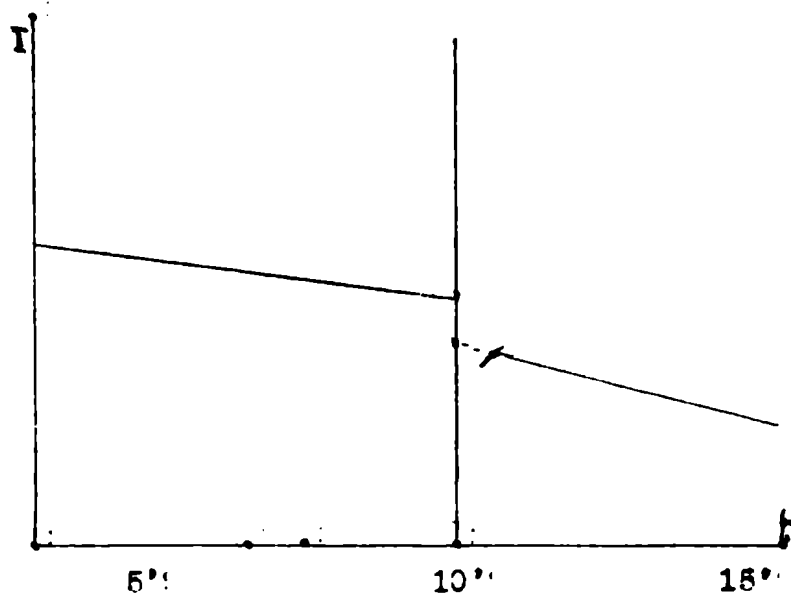
es decir, que da 0.84 grado de enfriamiento por cada minuto. Para completar la observación añadido al marcar los 5' transcurridos, el volumen de agua a 18.° al agua a ;59.02.° contenida en el calorímetro y siguió la marcha de la temperatura durante otros cinco minutos mas; siendo las que siguen las variaciones anotadas :

0"	38.8	grados
30"	38.80	"
1'30"	38.73	"
1'30"	38.65	"
...
5'	38.21	"

lo que expone

una pérdida por radiación igual a 0.12 grados por minuto, por lo tanto, para 30" que es el tiempo que duró la experiencia corresponde una corrección de 0.06 que añadida a la temperatura de 38.86 grados anotada como máxima de la mezcla, da : 38.92 gra.

Como es imposible indicar la temperatura exacta en el mismo momento de añadir las soluciones en estudio, se obtiene el dato mediante una gráfica que para esta experiencia es la que sigue , Como se ve, se anotan las temperaturas observadas en las abcisas, y los tiempos transcurridos en las ordenadas, o vice-versa, y trazando la línea que determinan los puntos de la curva de enfriamiento, su intersección con la paralela al eje de las temperaturas, dará el valor termométrico pedido.



Reemplazando estos valores en la fórmula antes expresada se obtiene el valor en agua del calorímetro :

$$W = \frac{250(38.92 - 18.20) - 250(59.01 - 38.92)}{38.92 - 18.20} = 4.85$$

He realizado una serie de determinaciones análogas que me han dado los siguientes resultados :

No. de la Exp. Valor en agua del calorímetro

1	4.73
2	4.00
3	4.87
4	4.65
5	4.85
6	4.80
7	4.65
8	4.78
9	4.23
10	4.72
11	4.02
12	4.32

Término medio: 4.58

Hallando a su vez el mismo valor en agua por cálculo numérico obtenido : 115.51 gr. peso del calorímetro ,mas el de la tapa y el agitador

que multiplicado por 0.0325 calor específico del platino, :3.85 y que añadido al valor en agua que representa el termómetro hallado multiplicado el volumen de la porción sumergida en la solución : 2.2 c.c.: por el calor específico del vidrio : 0p47 = 1.034 por lo tanto :

$$W = 3.75 \pm 1.03 = 4.78$$

valor muy próximo a 4.52 obtenido según los datos experimentales.

Como las determinaciones a estudiar requerían el empleo simultáneo de otro vaso calorimétrico, he determinado el valor en agua de un balón de cristal de 320 c.c. de capacidad, provisto de su varilla agitadora, también de vidrio. En esta determinación he seguido el mismo sistema operatorio, con sus respectivas correcciones de enfriamiento y el trazado de las gráficas para obtener el punto de temperatura al añadir las soluciones.

Realizando también una serie de experiencias en esta determinación, obtengo en la primera experiencia de dicha serie :

$$W = \frac{123.339(47.6 - 36.4) - 124.631(36.4 - 27.65)}{36.4 - 27.65} = 33.24$$

Por cálculos obtengo los datos que siguen :

peso del balón : 68.4347 gr.
 " " agitador : 9.0898 gr.
 " total = 77.523 gr. valor que multiplicado por 0.47

da : 36.4358 , a este valor hay que agregarle todavía el relativo al termómetro empleado : 1.85 c.c.º por 0.47 = 0.8695 por tanto:

$$W = 36.4358 \pm 0.8695 = 37.3153$$

En la serie de valores obtenidos en las observaciones experimentales llego a los resultados que siguen :

Exp. No. Valor en agua del calorímetro de vidrio

1	33.24
2	33.47
3	33.49
4	34.06
5	33.61
6	33.63
7	33.66
8	33.62
9	33.53

Término medio: = 33.595

A este valor hay que agregarle el correspondiente a la capacidad calorífica del termómetro empleado con este calorímetro : 0.8695

Por tanto :

$$33.59 \text{ mas } 0.8695 = 34.4595 \text{ gr. es el exacto valor en agua}$$

para el calorímetro de cristal.

En estos casos (oxidación de aldehídos mediante agua oxigenada) he tratado de mantener la concentración N/20 citada, para las aldehídos pero no siempre ha sido posible, por la lentitud de la reacción y su control para la velocidad de reacción verificada a partir de soluciones normales de aldehído y también concentraciones normales de oxidante a excepción de la benzaldehído que por ser insoluble en esa proporción presentaría errores por realizar la transformación en sistema heterogéneo.

En los párrafos que siguen expongo los detalles de la transformación termoquímica en cada término de la serie y con cada uno de los oxidantes citados, así como los resultados obtenidos y las conclusiones que su estudio me ha sugerido:

-- PARALELISMO entre TERMODINAMICA y CINETICA QUIMICA --

----- CALORIMETRIA -----

-- Oxidación del metanal mediante permanganato --

Para estas investigaciones me ha servido de norma el trabajo realizado por Berthelot al tratar la valoración del calor desarrollado en la oxidación del etanal mediante el permanganato que cito y detallo al tratar dicho término de oxidación.

Coloco el aparato calorimétrico en una zona lo mas neutra posible de modo que dentro del laboratorio quede en lo posible, al abrigo de las corrientes de aire, la influencia de los rayos solares, el calor de los mecheros etc. a fin de que toda variación observada en la temperatura provenga de la reacción misma, y no de agentes extraños.

He trabajado con 125 c.c. de metanal en solución normal medio, preparada en el momento de la determinación y a partir de formol cuyo título establezco y corrijo cuando es necesario, por el método de Trillat y la reacción de Schiff en igual forma y con idénticas precauciones que las observadas al tratar de la velocidad de oxidación de la formaldehida. Preparo 475 c.c. de mezcla manganó-sulfúrica en proporción de 125 c.c. de permanganato N 2/3 y 350 c.c. de ácido sulfúrico N. que coloco cuidadosamente en los calorímetros respectivos (el de platino en su aparato calorimétrico y el

de cristal en un aparato que he construido ad-hoc y consta de un recipiente de latón bien brillante, colocado con aislación dentro de otro también aislado, de gruesas paredes enlozadas, sumergido todo dentro de un baño frío ,y que está recubierto por una espesa tela de fieltro. Ambos aparato calorimétricos están a 25° , temperatura que obtengo del ambiente y en los días en que ello es posible, mediante un baño de agua sostenido a esa temperatura por un termóstato adosado al aparato calorimétrico.

Con el objeto de uniformar mas las temperaturas iniciales mantengo en esta forma, y separadas ambas soluciones, un tiempo prudencial de una a dos horas ,observando cuidadosamente la temperatura por cuatro termómetros ;dos de los cuales están sumergidos en las soluciones a reaccionar , pendiendo de lo alto del aparato a fin de que sirvan de agitador en caso necesario. Los otros dos están fijos y colocados de tal modo que marcan la temperatura del baño externo en el que están sumergidos.

Cuando la temperatura es uniforme o poco menos, para la solución de aldehído y la mezcla oxidante procedo a anotar de minuto en minuto , (aquíno es posible subdividir mas los intervalos de tiempo pues las anotaciones deben ser simultáneas) las pequeñas variaciones observadas, y a los 10' se añade de una sola vez, y lo mas rápido posible la solución oxidante a la de aldehído.

da metálica sigo observando la marcha del termómetro hasta alcanzar el máximo de la temperatura, y una vez producido, continúo la observación termométrica por espacio de 10' a 15'. Estas observaciones antecediendo a la transformación y ulteriores a ella tienen por fin la corrección de enfriamiento, que debe verificarse para cada determinación calorimétrica en tres períodos: el preliminar, el de máxima y el consecutivo a la reacción en estudio, de modo que cada uno de ellos se establezca la corrección de enfriamiento según la fórmula $\frac{t_2 - t_1}{2}$ con su curva gráfica respectiva.

Solo he considerado para los resultados numéricos aquellas experiencias en que la oxidación del metanal, lo que se realizó titulando la solución al final de la reacción por los mismos medios que lo verificaba en las investigaciones de velocidad de reacción: determinando la acidez, deducción hecha de la relativa al ácido sulfúrico empleado, por titulación con Na(OH) N/5; el oxígeno activo valorando el KMnO_4 con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ N/10 y la posible existencia de metanal remanente por el reactivo de Schiff trabajando con el colorímetro de Dubosq y una solución patrón con un % conocido de metanal. Cada uno de estos procedimientos sirve de control a los demás.

En los resultados numéricos de las distintas determinaciones que expreso a continuación, de concentración controlados,

y calor específico equiparados a los del agua, están previamente corregidas las variaciones de temperatura por las respectivas correcciones de enfriamiento, y recién luego de verificadas estas operaciones numéricas establezco el valor numérico referente a la transformación termoquímica en observación, según la fórmula que

sigue :

$$R = d(a + p) \frac{m}{x} \cdot f \quad \text{siendo :}$$

- R el valor calorimétrico buscado
- d la diferencia de temperatura inherente a la reacción
- a el valor en agua de las soluciones empleadas
- p " " " " del calorímetro y piezas accesorias
- x peso en gramos de la sustancia en reacción
- f factor por el cual debe multiplicarse a x para que iguale a m.
- m peso molecular del cuerpo en estudio.

En la primer experiencia de la serie, trabajando con los volúmenes indicados y en las concentraciones expresadas, llego a obtener el siguiente resultado numérico :

$$R = 0.8 (613.42 + 34.08) \frac{30}{1.8415} \cdot 1.00 = 101.235 \text{ Cal.}$$

Habiendo realizado la transformación en el calorímetro de cristal y oxidando un volumen de 125c.c. de metanal N/2 con

una concentración de 1.8945 gr. de aldehído .Las otras determinaciones me han dado los siguientes resultados numéricos, habiendo operado en igualdad de condiciones, pero con diversos volúmenes totales que nunca bajaban de 500c.c. sin alterar en nada las temperaturas y concentraciones iniciales que han permanecido constantes .

La fórmula aplicada ha sido la indicada para la primera determinación.

Exp. No.	Valor termoquímico
1	101.235 Cal.
2	94.580 "
3	100.546 "
4	95.987 "
5	101.309 "
6	100.241 "
7	97.040 "
8	96.189 "
9	100.486 "

Término medio : 98.6125"

Estos datos guardan bastante paralelismo con los hallados por los investigadores que figuran en las tablas (T. Q. de Thomsen).

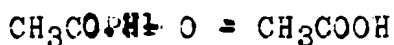
dando : oxidación de metanal a metanoico : 100 Cal. (en estado líquido): sin especificar temperatura de reacción , que creo será de 25.^o; en tanto que Berthelot trae para igual transformación, pero a 14.^o es: 98 Cal: como se ve, los datos , dentro de las diferentes condiciones de reacción, son sensiblemente concordantes.

----- CALORIMETRIA :

OXIDACION DE ETANAL MEDIANTE KMnO₄ ----

En este término de las determinaciones he seguido en un todo las experiencias verificadas por Berthelot (An. de Ph. et Ch.: V. Serie T IX pág.: 174)

“ He medido el calor desprendido por la transformación de aldehído a etanoico;



Estudiemos primero el procedimiento químico empleado. Esta oxidación puede verificarse muy netamente mediante el permanganato, siempre que se opere como sigue:

Se disuelve en agua un peso conocido de aldehído ; a parte se toma un volumen de permanganato muy puro, teniendo una concentración de 20 gramos por litro, volumen que se considerará en una proporción mas o menos doble de la necesaria para suministrar el

oxígeno a la transformación.

Se mezcla la solución de permanganato, una solución de ácido sulfúrico muy puro, que contenga un equivalente (29 gramos) por litro, lo que hace al menos 24 equivalentes de ácido sulfúrico para un equivalente de permanganato de potasio.

Se añade a este licor, de un golpe y a temperatura ordinaria la solución acuosa de aldehído; se mezcla y agita, enseguida se produce un precipitado abundante de óxido mangánico, el que no se redisuelve mas, a pesar del gran exceso de ácido sulfúrico.

El oxidante debe emplearse en una proporción de un volumen del permanganato en la concentración expresada por tres volúmenes del ácido sulfúrico citado.

Si se quiere completar la oxidación, se vierte en el licor una solución titulada de ácido oxálico, en proporción doble de la necesaria para completar la reducción. El líquido se aclara y decolora en menos de dos minutos; no queda entonces mas que verter gota a gota una solución de permanganato para que el color del licor torne al rosado que caracteriza a ese género de dosaje.

Restando el oxígeno disponible del permanganato el oxígeno tomado por el ácido oxálico, la diferencia será el oxígeno empleado por la aldehído en su oxidación.

Se llega con mucha aproximación al mismo resultado, vertiendo poco apoco el permanganato en cantidades triples de las indicadas por la proporción teórica, en una solución de ácido sulfúrico y todo esto se añade a la aldehida disuelta recientemente en agua, pudiendo si se quiere, reducir luego el licor mediante el ácido oxálico a fin de completar la transformación.

Siguiendo esta norma, he preparado las soluciones a reaccionar, en proporción de 125 c.c. de etanal N 1/20 recientemente diluido y previa comprobación del título de la aldehida inicial por el mismo método citado al tratar de la velocidad de esta reacción. Coloco en el calorímetro a temperatura constante y a la vez sigo la marcha termométrica de la solución oxidante (375 c.c. de ácido sulfúrico normal a los que he añadido 125c.c. de permanganato de potasio N 2/3) colocada en su respectivo aparato calorimétrico también a temperatura constante.

Una vez homogeneizada la temperatura, añado la solución de aldehida a la oxidante, mezclo y agito constantemente observando a la par la marcha de la temperatura que se eleva inmediatamente, conservando siempre un pequeño aumento hasta los seis u ocho minutos en que alcanza el máximo que dura aproximadamente dos minutos. Al cabo de este tiempo y sigo observando la marcha del termómetro durante quince minutos a fin de obtener los datos para

la corrección de enfriamiento en las tres fases de la transformación termoquímica : la preliminar, la de máxima y la de decrecimiento, correcciones verificadas por la curva trazada según he indicado en la primera parte de este capítulo.

Respecto a los datos numéricos Berthelot halla en término medio 83.2 Cal. desprendidas en esta reacción química por 44 gramos de etanal, verificando la oxidación a H_4O .

Por mi parte llego a valores mas elevados, pues obtengo un promedio de 100.429 Cal. diferencia que atribuyo a dos factores fundamentales : concentración de N/20 a N/8 porque realizando mis investigaciones con los diversos términos de aldehidas citados, debo fijar como concentración aquella mas próxima a los coeficientes de solubilidad general, y por esto he establecido el valor N/20, y en cuanto a la temperatura he dejado la de 25° por ser la favorable para las investigaciones de velocidad de estas mismas oxidaciones , que constituyen el conjunto de mi trabajo de tesis. en su estudio bajo ambos conceptos : cinético y termoquímico.

El cálculo numérico representa el calor desprendido por la oxidación de un peso conocido de aldehida a expensas del oxígeno suministrado por una cantidad de permanganato

cuyo valor se establece previamente.

He llevado estas valoraciones titulando, como en las reacciones de formaldehído , conjuntamente la acidez de la solución final a fin de comprobar la oxidación total de la aldehído presente al principio de la transformación, el consumo de oxígeno activo por la cantidad existente de permanganato al finalizar la reacción, y la acidificación total que constituye una verificación esencial de la transformación.

El método de titulación empleado para cada una de estas valoraciones ha sido como en los casos ya expuestos: una titulación con Na(OH) N/5 para dosar el ácido acético formado, deducción hecha del valor correspondiente al ácido sulfúrico de la mezcla oxidante; el permanganato existente lo he valorado con solución N/10 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y por diferencia de el valor hallado con respecto a la cantidad inicial, conozco el permanganato consumido por el oxígeno suministrado a la reacción. En cuanto a la oxidación total de la aldehído presente en el comienzo de la reacción lo he comprobado por la reacción colorimétrica , desechando las determinaciones que acusaban aldehído remanente al finalizar la reacción.

Una vez obtenidos todos estos datos he hallado el valor calorimétrico de la transformación aplicando la fórmula

casos la constitución en volumen, pero no la concentración.

Los cálculos han sido verificados como para la primera determinación, llegando a los resultados que expreso en el cuadro siguiente :

--- CALORIMETRIA ---

--- ETANAL más PERMANGANATO ---

Exp.: No.:		R
1	114.467	Cal.
2	109.560	"
3	111.877	"
4	103.986	"
5	111.543	"
6	110.283	"
7	109.410	"
8	112.319	"
Término medio :		110.429

--- CALORIMETRIA ---

--- OXIDACION de la BENZALDEHIDA por el PERMANGANATO ---

Para la oxidación de este término, no he variado en nada el sistema operatorio expresado, solo que en este caso ha reclamado mucho mi atención el control del producto a emplear, que permanece inalterado en días de temperatura excepcionalmente baja, pues por la gran tendencia a oxidarse que posee la benzaldehida, he tenido que corregir a diario el título del producto dejado puro y perfectamente envasado de una determinación a otra.

La oxidación de este término fue total en todas las experiencias realizadas. He realizado los cálculos por análogos procedimientos a los empleados en las determinaciones del valor calorimétrico de la oxidación de las otras aldehidas, controlando siempre la marcha de la reacción por los tres procedimientos empleados en la titulación de la solución final.

Reemplazando en la fórmula ya enunciada, los valores literales, por los resultados numéricos hallados, obtengo los resultados que a continuación expongo:

$$Q = (26.19 - 25.54) + (26.19 - 25.18) (300 - 34.52) - 300$$

por tanto: $Q = 195 + 345 = 540 \text{ cal.}$

que relacionadas con respecto a 106 valor de la molécula gramo de benzaldehida da :

$$Q = 129.600 \text{ Cal.}$$

Las otras determinaciones de esta misma serie ha dado el resultado expresado en el cuadro que sigue :

**Datos termoquímicos : Oxidación de benzaldehida
mediante el KMnO_4**

Exp. No.	R	
1	129.600	Cal.
2	121.540	"
3	152.005	"
4	128.014	"
5	131.140	"
6	151.312	"
7	121.009	"
8	135.072	"
9	142.432	"
10	120.198	"
Término medio:		133.232 "

A continuación establezco los cuadros de valores hallados en estas transformaciones termoquímicas de oxidación de aldehídos mediante el permanganato :

--- CALORIMETRIA ---

-- Oxidación de aldehídos mediante permanganato --

Aldehído empleada	Valor de R	
Metanal	98.812	Cal.
Etanal	110.429	"
Benzaldehído	133.232	"

--- CALORIMETRIA ---

-- Oxidación de aldehídos por medio del agua oxigenada --

Para completar la serie de determinaciones termoquímicas y poder realizar en mejores condiciones el trabajo de comparación de valores de cinética química y de calorimetría, he hecho extensivas las experiencias calorimétricas a las oxidaciones de aldehídos mediante el agua oxigenada.

Aún cuando es conocido el hecho de que una reacción química solo en las mismas condiciones, y dentro del mismo sistema operatorio, desarrolla la misma cantidad de calor, he realizado las determinaciones conservando solo un paralelismo con las experiencias calorimétricas de oxidaciones por el permanganato, pues en la oxidación por medio del agua oxigenada la reacción es de una velocidad menor que en la misma transformación verificada por el permanganato, y como a esta menor velocidad corresponde aquí, también menor calor de reacción, he debido realizar numerosos ensayos hasta lograr un punto en que conservando la concentración del oxidante y de la sustancia a transformar, cierta proporcionalidad con las concentraciones respectivas de las determinaciones de velocidad de reacción por este

método y las observadas en las experiencias calorimétricas de oxidación de aldehídos mediante el permanganato de potasio.

El sistema operatorio en nada ha diferido del explicado al tratar de calorimetría siendo oxidante el permanganato. Las sustancias a actuar se llevan previamente a la misma temperatura conseguido ello se hace la observación preliminar de la marcha termométrica durante diez o quince minutos; enseguida se mezclan las sustancias en reacción, y una vez finalizada esta, se continúa la observación de la temperatura por un tiempo análogo al inicial a fin de obtener todos los datos para la corrección de enfriamiento.

He conservado la temperatura de 25° para las determinaciones, temperatura que he obtenido, en los días en que no era la del medio ambiente, mediante un termóstato cuyo baño externo se mantenía a la temperatura citada, regulado con un agitador y un termo-regulador, agitación mecánica sostenida durante todo el tiempo de verificación de la experiencia, con el auxilio de un pequeño motor eléctrico adosado al aparato calorimétrico.

Como la concentración del agua oxigenada en valor paralelo al de la mezcla manganosa sulfúrica, determinaba reacciones muy lentas y de resultados muy bajos para ser

apreciadas calorimétricamente .

He trabajado con los mismos términos de la determinación calorimétrica mediante la oxidación por permanganato , empleando las aldehidas en solución normal y el agua oxigenada en solución 20/Normal, tratando en cada determinación igual volumen de solución oxidante y de aldehida .

Para obtener soluciones de agua oxigenada en tan alta concentración debí emplear el perhidrol de la casa Merck, que titulaba y preparaba previa neutralización , decantación y filtración como indiqué al tratar velocidad de reacción en las transformaciones por agua oxigenada.

Para la determinación del grado de oxidación alcanzado he titulado la solución final como, en todos los casos ya expresados, por los tres procedimientos de titulación: valorando el ácido formado tratando la solución final con álcali Normal; el oxígeno activo por valoración del agua oxigenada restante con permanganato de potasio normalmedio, y la posible existencia de aldehida remanente por el reactivo de Schiff ,trabajando en el colorímetro Dubosq, previa paralización de la reacción ,después de transcurrido el período de enfriamiento ,paralización que obtenía añadiendo a la solución en estudio 1 o 2 c.c. de ácido sulfúrico al 20%.

-- Valoración termoquímica de la oxidación --
 --- de la formaldehida mediante el agua oxigenada ---

Al determinar el calor de reacción de una solución de formaldehida mediante el agua oxigenada he determinado la transformación de soluciones Normal de metanal y 20/N de agua oxigenada a partir de soluciones iniciales en igual volumen. El sistema operatorio no difiere absolutamente en nada del seguido en las determinaciones anteriores; por tanto, una vez uniformada la temperatura, mezclo las soluciones, y ya alcanzado el máximo, sigo la marcha termométrica hasta completar la corrección de enfriamiento, retiro un volumen de 10c.c. de la solución en reacción, paralizo la acción oxidante por la adición de 1 o 2 c.c. de ácido sulfúrico al 20%. Valoro luego la transformación por los métodos ya indicados, dejando sin considerar aquellas determinaciones en las que la oxidación de la aldehida inicial no es total.

Aplico la fórmula dada ya en las transformaciones anteriores:

$$Q = (t_c - t_a)a + (t_c - t_b)b : (a + b)$$

de acuerdo con esto, el valor numérico hallado para la

----- CALORIMETRIA: OXIDACION DE ALDEHIDAS -----

----- PARTE EXPERIMENTAL-----

Sabido es que los valores termoquímicos solo son válidos si se obtienen operando a la misma temperatura de transformación, y en las reacciones que mantengan idénticas condiciones de experimentación; sin embargo, dichos valores pueden compararse a sí mismos conservando la mismas concentraciones para realizar las experiencias a diferentes temperaturas o bien, verificándolas a temperaturas constante para concentraciones variables.

Por esto es que para obtener valores que sean comparables, las reacciones deben verificarse dentro del mas estrecho paralelismo en los factores que modifican a los valores termoquímicos.

He realizado las experiencias de calorimetría con la oxidación de aldehidas en soluciones de concentración N/20 de metanal, etanal y benzaldehida oxidadas con mezcla de permanganato y ácido sulfúrico de concentración N 2/3 y normal, respectivamente, verificando la transformación a una temperatura constante de 25°. Esto ha sido para la serie de experiencias en que ha actuado el permanganato de potasio como oxidante; verificando la transformación en otra serie paralela de experiencias en que el oxidante es el aguaoxigenada.

primera determinación es el que sigue:

$$Q = (28.04 - 25.03) 300 - (28.04 - 24.89) (300 - 34.52)$$

de donde $Q = 900 - 1053 = 1053 \text{ cal.}$

que llevado al valor de la molécula-gramo por comparación con la aldehído inicial :

$$Q = 1953 \times 33.3 = 64.472 \text{ Cal.}$$

En cuanto a las otras determinaciones de esta serie, han sido realizadas a partir de concentraciones análogas, en igual forma o en volúmenes proporcionales, llegando a obtener los siguientes resultados numéricos:

--CALORIMETRIA --

--- Metanal mas H₂O₂ ---

Exp. No.	Valor de R	
1	64.472	Cal.
2	51.301	"
3	49.057	"
4	50.380	"
5	54.032	"
6	48.391	"
7	53.545	"
8	50.582	"
T. Medio:	52.720	"

--- Valores termoquímicos de la oxidación---

--- del etanal por el H₂O₂ ---

En este término de la oxidación no he modificado absolutamente nada de lo referente a condiciones operatorias, ni en la preparación de las sustancias a reaccionar, limitándome solo a preparar soluciones de etanal en concentración Normal o Normal 1/4 que oxidaba luego con soluciones de agua oxigenada 20/Normal, o 5/ Normal respectivamente, llegando a resultados muy aproximados a los de estas determinaciones, pero mas bajos, si la transformación se realizaba a partir de concentraciones Normal/10 y Normal/30 de aldehído etílico, tratadas por soluciones doble Normal y Normal 2/3 respectivamente de agua oxigenada, habiendo verificado estos ensayos para poder comparar luego los resultados con las determinaciones de la benzaldehído, soluble solo en una proporción de 1 a 300.

Las determinaciones cuantitativas se han realizado con la base de la titulación del etanal a emplear, por la reacción ya expresada de la fenilhidracina, y en cuanto a la valoración de la oxidación alcanzada, por la triple titulación del ácido formado, el oxígeno activo presente, y la total transformación de la aldehído inicial; valoración realizada en una muestra extraí -

de la solución en actividad al finalizar la reacción, paralizándola como en casos análogos, la acción del oxidante por la adición de un volumen conocido de ácido sulfúrico al 20%:

El resultado numérico está determinado por la aplicación de la fórmula de Berthelot a los cálculos referentes a las experiencias en que ha sido oxidada totalmente la aldehído presente. A continuación van dichos resultados :

--- Calor de reacción ---

----- Etanal mas agua oxigenada -----

Ia.: experiencia

$$Q = (29.55 - 25.14) : 250 + (29.9 - 25.38) : (250 + 34.52)$$

o bien: $Q = 1077.5 + 1286.03 = 2363.03$

valor que llevado a la concentración de una molécula-gramo se expresa en :

$$Q = 2363.03 \times 40 = 94.520 \text{ Cal.}$$

En las restantes determinaciones de esta serie he hallado los valores numéricos que expreso en el cuadro de la página que sigue, habiendo realizado las experiencias dentro de los mismos valores, y en condiciones paralelas.

--- CALORIMETRIA ---

--- Oxidación del etanal por el H_2O_2 ---

Exp. No.	Valor de	R
1	94.520	Cal.
2	92.348	"
3	88.314	"
4	90.409	"
5	89.512	"
6	91.309	"
7	90.025	"
8	93.142	"
Término medio :	91.259	"

--- Valores termoquímicos : oxidación ---

---- de la benzaldehida por el H_2O_2 ----

En esta serie de transformaciones he debido diluir mucho mas la aldehida en estudio que en los otros casos, por cuanto el coeficiente de solubilidad de este término es mucho menor que el de los demás considerados. Por lo tanto he trabajado con soluciones Normal /30 de benzaldehida, oxidadas por soluciones Normal 2/3 de agua oxigenada, y comparar los resultados a otros de igual dilución en las demás aldehidas en estudio, según lo he explicado al tratar los términos anteriores.

Por lo demás, la técnica de la operación no ha sufrido la menor variación,, observando las precauciones ya expresadas al uniformar la temperatura, antes de comenzar la reacción, así como las anotaciones para tener luego la corrección de enfriamiento antes del máximo de la reacción y después de terminada .: Las titulaciones se han llevado a cabo en la misma forma que en las transformaciones anteriores de esta serie , observándose que en este caso la oxidación ha sido total en todas las experiencias realizadas, Lo que ha requerido gran cuidado ha sido establecer el título de la aldehida pura con cuya base obtenía las solu-

ciones para las determinaciones diarias titulación que debía verificar constantemente, dada la inestabilidad de la aldehído benzoi-
ca .:

Siguiendo la distribución dada para las otras aldehídos, expreso a continuación los valores termoquímicos obtenidos en esta serie de determinaciones.:

--- CALORIMETRIA ---

--- Oxidación de la benzaldehído por el H_2O_2 ---

$$Q = (26.50 - 24.82)300 + (26.55 - 24.7)(300 + 34.52) = 1113.88$$

valor que llevado a 100 valor de la molécula-gramo de la benzaldehído, debe multiplicarse por el factor 100 dada la concentración inicial y por tanto :

$$R = 1113.88 \times 100 = 111.388 \text{ Cal.}$$

Para todas las experiencias de la serie obtengo:

Exp. No.	Valor de R	ε
1	111.388	Cal.
2	130.052	"
3	121.145	"
4	116.580	"
5	120.031	"
6	111.543	"
T.: medio :		119.456 "

Por tanto ,en conjunto, la oxidación de las aldehidas estudiadas ha determinado los valores calorimétricos que expreso a continuación en las experiencias en que el oxidante empleado ha sido el agua oxigenada :

--- CALORIMETRIA ---

--- Oxidación de aldehidas por H_2O_2 ---

Ald. oxidada	Valor de R
Metanal	52.720 Cal.
Etanal	91.259 "
Benzaldehida	118.456 "

--- OBSERVACIONES --- Estos datos finales, conser-

van gran paralelismo con los valores calorimétricos de oxidaciones afines consignados en los trabajos de Berthelot (Ann. de Ph. et Ch.) ya citados, así como en su obra "Essai de Mécanique Chimique" y los que se expresan en las tablas de valores numéricos de la obra de Termoquímica de Thomsen, valores que para transformaciones efectuadas a temperaturas muy diversas puen las

tablas indican 14.^o para los datos que traen, en tanto que mis determinaciones se han realizado siempre a 25.^o y sería fuente de error, no presentar divergencia en los resultados numéricos con tales bases de experimentación.

Del estudio de estas transformaciones desde el punto de vista de la Termoquímica deduzco las conclusiones siguientes :

--- CONCLUSIONES ---

1- Los valores termoquímicos de la oxidación de aldehídos varían en los distintos términos de la serie considerada.

2 -Las variaciones de temperatura determinan un aumento correlativo en todos los valores termoquímicos aquí investigados.:

3 - El valor calorimétrico varía para una misma reacción, según el oxidante empleado.:

4 - Pueden considerarse los valores termoquímicos como medidas relativas de la afinidad.:

-- Paralelismo entre valores de Cinética Química ,
Termoquímica y Termodinámica --

--- RESEÑA HISTORICA ---

Esta nueva orientación de la Termodinámica y la Termoquímica, en sus vinculaciones con la Cinética-química, ha sido encaminada por notables estudios, desde los de Hemholtz - 1886 (Alemania): "Termodinámica de los fenómenos químicos." realizados contemporáneamente con los de Gibbs, aunque los de este fueran conocidos en Europa con bastante posterioridad, debido a que se realizaron en Estados Unidos.:

Berthelot al tratar en su obra ya citada de Mecánica Química, de la velocidad de transformación en: las reacciones explosivas y determinar su tonalidad térmica, es el iniciador del paralelismo entre valores de termoquímica y de Cinética química.:

Duhem en el estudio de las transformaciones irreversibles establece conjuntamente las leyes del equilibrio y las del movimiento, aunando así la cinética y la mecánica química.

Van't Hoff estudia detalladamente este concepto, diferenciando los estudios de velocidad de reacción de los de equilibrio químico, y atribuye a la poca importancia que se le concede al factor tiempo en termodinámica, el que esta rama

todavía no haya solucionado el problema de la medida de afinidad (Leçons de Chimie-physique professées a l'université de Berlin) - trad.: francesa.

Nerst "Sur quelques nouveaux problèmes sur la théorie de la chaleur" en Traité de Chimie général - Cinétique des systèmes heterogenes, expresa que las nuevas proposiciones de la termodinámica, al aumentar el número de métodos de medida están destinados a ampliar aún mas los conceptos de esta ciencia, pues su aplicación no los cambia fundamentalmente.

Aldo Mieli - Guareschi - suplemento de 1908 -Velocidad de reacción- sigue la comparación de las fases cinética y termoquímica al considerar que en las reacciones isotérmicas la potencia calorífica instantánea es aquella por la cual el sistema comunica al exterior su energía térmica; y por tanto, el calor desarrollado por ella en un instante dado, debe ser emitido inmediatamente y no ejercer influencia alguna en los cuerpos en reacción.

Le Chatellier da gran impulso a estos estudios con sus investigaciones termodinámicas y sus métodos analíticos ; y así mismo Gibbs ,al establecer el concepto de afinidad como generalización de la mecánica de Lagrange ,con cuyo estudio se crea la Dinámica energética.

René Marcellin expone iguales teorías

en la recopilación de sus trabajos - 1910 - 1915 - incluso su notable tesis " Contribución a l'étude de la cinétique physique-chimique" -París 1914 En las últimas investigaciones de este autor , se halla resuelto el problema que relaciona la velocidad de transformación con la afinidad, lo que puede considerarse como un método de medida, y constituyendo una solución que no había podido dar la Termodinámica hasta el momento, , representa un gran adelanto en este camino, al considerar en resumen, que la Dinámica energética establecida por la ley que en sus trabajos enuncia, no es sino, un caso particular de la estática actual.

A esta nómina de estudios hay que añadir los realizados por el Dr. H. Damianovich quien en sus memorias : " La Termodinámica clásica y los nuevos problemas de la Dinámica Química " -Buenos Aires-1917 - basada sobre su disertación : " Las nociones de impulso y de potencia química : fórmulas generales y diagrama isotérmico." -Bs. Aires - 1915- y completadas en la memoria presentada a la Sociedad Española de Física y Química : " Algunos de los problemas que presenta la nueva orientación de la Dinámica Química." -publicada en los anales de dicha sociedad en 1916, plantea, complementa y desarrolla el estudio completo de las teorías emitidas e investigaciones llevadas a cabo hasta la fecha.

--- CONCEPTO TERMODINAMICO Y CINETICO---

--- QUIMICO DE LA AFINIDAD ---

Se comprende en términos generales, por afinidad, a la propiedad que poseen los elementos y los compuestos químicos, de poderse combinar entre sí, dando productos nuevos. Dada la gran diversidad de formas en que se producen estas combinaciones :ya sea dos elementos entre sí, dando compuestos totalmente diferentes de los elementos primitivos, o bien, el nuevo producto conserva las propiedades de los cuerpos iniciales. Tan pronto se presentan casos en que la combinación química se produce con una facilidad extrema, o bien con una enorme dificultad; ya desprendiendo enormes cantidades de calor, o requieren elevadísimas temperaturas, y absorben el calor en su combinación.

Tan pronto dan compuestos fijos a cualquier temperatura, como a tal punto inestables, que se disocian, ni bien constituidos. Vista esta gran variedad, se explica que para interpretar y abarcar todos estos hechos, se hayan emitido muchas teorías, de la mas diversa índole, relativas al concepto de afinidad.

Desde Empédocles, que 444 años antes de J. C. explicaba la afinidad química por comparación con las

cualidades humanas de amor y de odio, considerando las reacciones químicas como un enlace de los elementos constitutivos, y su disociación, como un divorcio; hasta Faraday para quien en 1834, "las fuerzas llamadas afinidad y electricidad, no son sino una en su - ma " lo que constituyó las bases de las modernas teorías de Marcellin, Van't Hoff y Nerst .

Para la distribución y el carácter de mi estudio, tiene gran interés la teoría fundada por Ostwald que equipara a afinidad con evidez o actividad química y establece su investigación sobre el hecho de que : dados varios ácidos , en el mismo grado de concentración e igual volumen, tendrá menos afinidad aquel que se presenta menos ionizado que el otro y entra , de lleno a dar como expresión del coeficiente de afinidad para la misma función (neutralización) de dos ácidos cualquiera : A_1 y A_2 con respecto a dos bases B_1 y B_2 :

Afinidad absoluta de A con respecto a B = $f(a, b)$

y a su vez: " " " A_1 " " " $B_2 = f(a_1, b_2)$

como las expresiones son análogas para todas las coordinaciones posibles entre los cuerpos en reacción ; si se comparan sucesivamente las expresiones y trasponen los términos de las igualdades obtenidas, se llegará a darles la forma :

$$\frac{f(a,b)}{f(a_1b_2)} = \frac{f(a_2b_1)}{f(a_2b_2)} \quad \text{o bien :} \quad \frac{f(a_1b_1)}{f(a_2b_1)} = \frac{f(a_1b_2)}{f(a_2b_2)}$$

de lo que deduce, apoyado en determinaciones experimentales, que la afinidad relativa de las bases es independiente de la naturaleza de los ácidos, ley que ,después de numerosos estudios en que se consideran también reacciones afines tales como : acción de los ácidos sobre metales, bases y sales orgánicas e inorgánicas , que realizadas por Ostwald a la par que contemporáneamente por Goldschmidt, Warder y Reicher se modificó y fué expresada así : "La actividad de los ácidos por las baseses proporcional a ciertos coeficientes que son independientes del proceso químico que se desarrolla."

Al considerar este mismo aspecto del concepto de afinidad Lothar Meyer en su obra "Las teorías modernas de la química y su aplicación a la mecánica química." (Traducción de 1889 se refiere a los datos de gran valor que ya Thomsen en su tratado Ensayo de Mecánica química -2á 629 - llama coeficiente de avidez, y designa con la letra λ , coeficiente que no es mas que el coeficiente de afinidad y que da la coincidencia lo aplica al caso de la neutralización de dos ácidos en igual número de equivalentes con respecto a un equivalente de una base y designa en este caso con el valor recíproco de : $\frac{\lambda}{I}$, valor que luego, como veremos mastarde , es aplicado a la medida de afinidad.

Aunque se designa ,en términos generales, con el nombre de afinidad a la causa íntima que produce los fenómenos químicos, causa fundada en las propiedades peculiares de los átomos y que en muchos casos se considera como una mera atracción física ; según lo expresaba el mismo Berthelot, al decir que la afinidad es la resultante de la acción que mantiene unidos los elementos de los cuerpos en una combinación homogénea. Para la termodinámica se puede precisar mas este mismo concepto , y en apoyo de las diversas opiniones expresadas en las páginas anteriores, veremos que en Termodinámica se entiende por afinidad, sinónimo de potencial químico, y mismo Gibbs lo expresa así : " Si de una fase se extrae una de las sustancias que la componen, dejando la masa homogénea, y sin cambiar en nada su temperatura, ni su volumen; la variación de la energía utilizable dividida por la cantidad de sustancia extraída, mide con una diferencia de signo, la afinidad de la sustancia para la fase dada."

En términos diferenciales, se llama : fraccionamiento infinitesimal al valor representado por la expresión

$\frac{dE}{dN}$ lo que está apoyado por la teoría que compara las nociones de potencial eléctrico con las de Termodinámica, , estableciendo que cambiando el signo en la derivada de la energía utilizable, o bien de la de potencial termodinámico, según como se verifique la reac-

ción ,con respecto a la derivada de la masa, (expresando la masa como siempre en molécula gramos del cuerpo en reacción) representa el valor de la fuerza mecánica y química que actúa :la afinidad, es de observar que esto representa una medida de la afinidad del punto de vista termodinámico, y como tal concepto volveré a tratarlo en su oportunidad .

--- MEDIDA DE LA AFINIDAD ---

De las muchas formas propuestas para dar una medida de la afinidad, corresponde la primacía a la expresada por Berthelot al establecer sus geniales principios de la Termodinámica en que dice " El trabajo de afinidad tiene por medida la cantidad de calor producida en las transformaciones químicas "

También ocupa uno de los primeros órdenes , el estudio en que Thomsen fija el coeficiente de avidéz, y que no es sino un ensayo para llegar a dar una medida de la afinidad. Claro está que solo nos da una idea aproximada de la afinidad de los ácidos (en el caso considerado) tomados en igual concentración, y valorar luego la cantidad de una misma base que haya sido neutralizada por cada uno de ellos . Aplica también igual procedimiento al investigar el calor de neutralización de los ácidos sulfúrico y nítrico con respecto a las bases : $Ba(OH)_2$ y $Na(OH)$ expresando que dichos valores parecen ser el resultado de la suma de dos tonalidades térmicas , una de las cuales está determinada únicamente por la naturaleza del ácido, y la otra, por la de la base, deduciendo en consecuencia que el valor calorimétrico de la neutralización es la suma de dos cambios de estado determinados por cada una de las dos sustan-

cias que se combinan ,y no por el resultado de sus atracciones recíprocas o afinidad. (Pogg. Ann. -1871- 354)

Pero dado ,que según el mismo autor, "todos los ácidos y todas las bases no presentan diferencias constantes en su neutralización en lo que a valor calorimétrico se refiere, es indudable a mi ver, que ,conocidas las causas de la suma aritmética a que se refiere Thomsen y que también cita Gibbs, se puede establecer el valor termoquímico de esa categoría de reacciones como una medida de la afinidad. Esta forma de medida podría hacerse extensiva a todas las reacciones que se producen con desprendimiento o absorción de calor, dentro de las reservas de cada caso, y tendríase que la observación de las transformaciones químicas expresadas en temperatura según escala correspondiente al cero absoluto, expresaría la facilidad de dar el valor calorimétrico de dichas reacciones como una medida de afinidad.

Ya Lothar Meyer en su obra " Les théories modernes de la chimie et leur application á la mécanique chimie." fundándose en los datos de la citada investigación de Thomsen, establece cuadros de valores para el capítulo de la neutralización de un ácido con respecto a diferentes bases; así como de una misma base tratada por diferentes ácidos, y aún variando la concentración de las sustancias en reacción; en esos cuadros desig-

na con la expresión : $(Av)_A$ y halla que en los cálculos finales resultan grandes anomalías tales como la ocurrida en el caso del HFl que da valores en mucho inferiores a los determinados para los otros hidrácidos; también se presentan diferencias en los valores relativos a su mismo ácido para diferentes bases., pero talvez obedezcan estos errores a las dificultades a que hace referencia Thomsen en su trabajo.

Sin embargo, los resultados son bastante comparables entre sí, porque calculándose sobre la acción de neutralización de un equivalente de ácido por un equivalente de Na(OH), se observa que la $(Av)_A$ adquiere valores que encuadran dentro de los de la tonalidad térmica respectiva. Estos valores determinados por Lothar Meyer en su estudio sobre la acción de las masas , tienen gran importancia desde el punto de vista de la medida de la afinidad

Para dar una medida mecánica de la afinidad, Van't Hoff se vale también de los ácidos, pero considera su acción sobre los metales, deduciendo que, de acuerdo con los dos principios de la termodinámica, , el trabajo realizado por la afinidad de los cuerpos en reacción hasta alcanzar el momento de equilibrio, puede expresarse mediante una relación simple que lo ligue a la fuerza impulsiva. Hay que tener en cuenta , según lo establece el mismo Van't Hoff, que solo cuando la acción se ejerza a cada ins-

tante ,o bien cuando la reacción permanece igual desde que se inicia hasta que se termina, solo en estos casos , se significa la fuerza impulsiva por el signo del trabajo total, puesto que si ocurren cambios de concentración, claro es que la fuerza impulsiva varía de un momento a otro, y llegue hasta anularse en el momento de equilibrio. Según lo recientemente expuesto, la velocidad parece depender de los diferentes valores que pueda adquirir la concentración de las sustancias en reacción, siendo una condición de equilibrio la igualdad de estos valores.

Por su parte Nerst, en oposición a lo que, como se acaba de ver expresa Van't Hoff, rechaza la idea de que la velocidad pueda ser una medida de la afinidad, dado que las reacciones están influenciadas por resistencias eventuales ,pero mas adelante demostraré lo hipotético de estas resistencias, razón por la cual ,esta objeción aún cuando de opinión muy autorizada ,puede quedar en suspenso, por el momento.

En estos últimos años hecien se ha resuelto el problema de encontrar la expresión que ligue la velocidad de reacción con la afinidad, y esta solución ha sido dada por el célebre Marcellin al tratar el desenvolvimiento de sus importantes trabajos de tanto alcance para la mecánica química. Es curioso el hecho de que los profesores Kohnstamm y Scheffer, de la universidad de Amster-

dam llegan a establecer solo un día más tarde que Marcellin, conclusiones análogas a las por él establecidas, pero las investigaciones de estos autores se refieren a reacciones en medio homogéneo. Este hecho es considerado por Marcellin como una justificación de la fórmula exponencial.

La ley de la velocidad no pudo ser dada por la Termodinámica, a pesar de que explica esta rama las variaciones experimentadas por la entropía, el potencial termodinámico etc. en la reacción de un sistema que se transforma de un estado de equilibrio a otro variaciones que se verifican siempre en el mismo sentido. Estudiando de nuevo y detenidamente este problema es que en sus investigaciones Marcellin expresa el verdadero enunciado del principio, creando así la dinámica energética. Expresa valiéndose de la expresión que Gibbs denomina afinidad, que es posible reunir en una sola igualdad todas las leyes particulares relativas a la evolución de los sistemas irreversibles; igualdad expresada fuera de toda hipótesis, y de acuerdo con una elección conveniente de variables. En su tesis "Contribution a l'étude de la cinétique physique-chimique." formula la ley de variación de velocidades y afinidades correspondientes a dos épocas distintas dándoles una expresión según la cual, las variaciones de los logaritmos neperianos de las velocidades son proporcionales a las variaciones de

$$\text{las afinidades : } \log v_1' - \log v_1'' = \frac{A_1' - A_1''}{RT}$$

Por otra parte, el Dr H. Damiano - vich llega también a establecer la ley de la variación de las velocidades , pero no por el método energético citado, sino ligando las variaciones correspondientes de la cinética química a las transformaciones químicas de diferentes órdenes con la concentración en cada instante de la evolución del sistema. Halla que debe existir gran analogía entre el valor de la integral final, planteada al diferenciar las ecuaciones de velocidad citadas, e integrar nuevamente, obteniéndose una expresión que es una nueva función de la concentración y del tiempo, representada por la integral de un polinomio la que debe representar un valor muy aproximado al de la afinidad desarrollada entre los mismos intervalos de tiempo, e insiste en la necesidad de introducir el concepto de impulso químico , que facilitaría el hallar para cada sistema en evolución un área característica , como detalla en la primera de las memorias ya enunciadas, que ha sido presentada a la Sociedad Química Argentina, y publicada en sus Anales -

Por comparación de los estudios de ambos autores, se ha llegado a establecer la ecuación fundamental :

$$\log v_1' - \log v_1'' = k \int_{v_1''}^{v_1'} \frac{v''^{n-1} dt}{v_1''} = \frac{A_1' - A_1''}{RT}$$

que permite calcular las afinidades en función de la concentración y del tiempo.

Del conjunto de estos estudios se deduce que para llegar a conclusiones de aplicación general será necesario estudiar las reacciones químicas encadenándolas entre sí, y no presentarlas aisladamente, sino desde un punto de vista comparativo, análogamente a lo que se establece en el estudio de la Historia Natural, y entonces se tendría una nueva rama de la Química, que se llamará a la Química descriptiva lo que la Botánica y Zoología comparada son a la Botánica y Zoología descriptivas.

--- EL IMPULSO , EL TIEMPO Y LAS INFLUENCIAS
 PASIVAS EN LAS AFINIDADES ---

: -- EL IMPULSO y - EL TIEMPO - Se interpreta el concepto de impulso al decir que parece ser proporcional a la afinidad en juego y al tiempo necesario para que una transformación se efectúe, por lo que podría constituir una medida de la inercia química.

El impulso es, en realidad, la afinidad, pero considerada en la plena actividad de las reacciones químicas, en cuyo caso no es más que la fuerza impulsiva, que actúa antagónicamente a la fuerza retardatriz; y la introducción del concepto de impulso en las medidas de afinidad, facilitará hallar un área característica para cada sistema en evolución y su notación, según la notación que sigue la Termodinámica en sus nuevas orientaciones se expresaría por el producto $A dt$ que sería correspondiente al intervalo de tiempo infinitamente pequeño dt .

En el último de los estudios de Van't Hoff ya citados, aparece el tiempo como nuevo factor, y a su respecto expresa: " Se comprende que este nuevo estudio esté menos avanzado que el precedente por la razón principal de que la Termodi-

námica no puede dar solución directa de los problemas en los que interviene el tiempo; hasta ahora esta rama de la ciencia solo ha podido regir los estados defiyitivos, los estados de equilibrio.

Esta es la razón por la cual no se ha podido llegar , en esta parte a expresar las transformaciones según leyes comprobadas

A su vez, Bertheloth en su estudio sobre reacciones explosivas, y Nerst en su estudio de síntesis titulado "Sobre algunos problemas nuevos de la teoría del calor." insiten en la ventaja ,que sería casi una obligación , de considerar en todas las reacciones químicas y termodinámicas el factor tiempo. Existe , todavía pendiente una divergencia suscitada por la proposición que a Ostwald se debe, según el cual, de todas las transformaciones posibles, se realizará la que en un tiempo dedeterminado, de origen a un mayor cambio. Como no se ha insistido mas en este asunto ,a pesar de las opiniones de físicos como Boltzmann, Foster etc. se piensa que no ha estado bastante documentada, o que talvez la nueva orientación lo determine en una forma concluyente.

Debe tenerse presente que al considerar el factor tiempo en las medidas de afinidad , considerando las derivadas segundas a su respecto ,ha solucionado el problema de hallar una expresión que valore las diferencias de velocidad.

Tanto mas importante en las determinaciones físico-químicas es el factor tiempo , cuanto que debe considerarse, no existe reacción alguna que sea verdaderamente instantánea, dado que siempre es indispensable haya transcurrido un espacio de tiempo tan pequeño como sea necesario para la índole de la reacción considerada, pero intervalo de tiempo , para que el sistema en estudio pase del estado inicial al estado final.:

Por lo tanto ,vistas las consideraciones aducidas, queda justificada la introducción de los factores : impulso, potencia , resistencias pasivas y tiempo de acuerdo con la nueva orientación termodinámica, en las investigaciones de la dinámica energética.:

--- INFLUENCIAS PASIVAS --- Las resistencias

pasivas son las causas que motivan anomalías observadas en la velocidad de reacción y en las transformaciones químicas, pero como la naturaleza e índole de estas resistencias pasivas no está aún bien precisada por los autores que las invocan, pues solo las indican análogas al frotamiento, hasta tanto no se conozcan con mayor exactitud, no podrán ser tenidas en cuenta para estos estudios de potencial químico. Así al hablar de la medida de la afinidad, cité la opinión de Nerst que se opone a que la velocidad de reacción se considere como una medida de la afinidad, por cuanto está influenciada por resistencias eventuales. Pero no explica cuales sean.

Por tanto no podrá adelantarse mas en este camino mientras no se conozcan con toda precisión estas resistencias, que aunque al parecer de tan gran importancia, nos son aún desconocidas.

--' DIAGRAMA ENERGETICO-DINAMICO EN LA COMPA-
RACION DE AFINIDADES - SUS VENTAJAS ---'

En la mecánica enrgétital, ya está dada la determinación gráfica de los valores obtenidos; lo que es una gran facilidad para la comparación de las afinidades, por la expresión geométrica que constituye, al proponer en su estudio respectivo, Marcellin, la representación del estado de un complejo físico-químico en evolución, en cualquier instante dado de la transformación, tomando sobre un eje un segmento proporcional a la masa del sistema progresivo, y otro siguiendo la misma proporcionalidad, respecto a la masa del sistema regresivo. Si llamamos AB al primero de los segmentos citados, y CD al segundo, tendremos que la evolución del punto BC (considerado punto por generalización con la analogía mecánica que compara a ambos estados progresivo y regresivo, con dos elásticos AB y CD, ligados en sus extremidades B y C) y su desplazamiento representan la evolución del sistema, y por lo tanto, los segmentos proporcionales considerados no son, sino, la representación de las afinidades de los dos sistemas antagónicos.

El primer paso para el trazado de un diagrama en la dinámica energética, es el haber conseguido dar,

mediante los dos métodos de investigación ya citados, una fórmula general que permite expresar en un instante dado, y cualquiera que sea la especie de la reacción de que se trate, y el sistema físico-químico en reacción, el valor de la potencia química y el de la impulsión química, en función de las masas activas de los cuerpos en presencia.

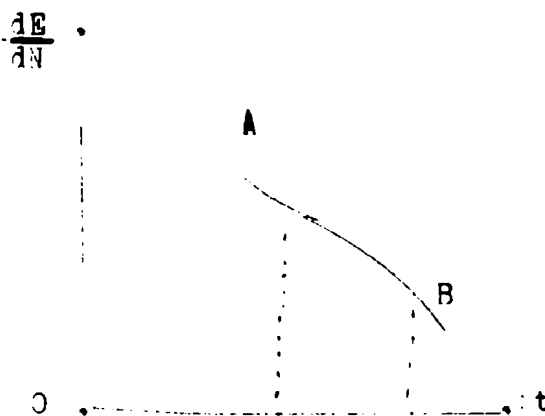
Es tanto mas ventajoso el método que aplica el diagrama energético-dinámico, cuanto que la aplicación de la fórmula general citada, si bien no ofrece dificultades mayores, para el caso de las reacciones monomoleculares isotérmicas, conociendo la constante de velocidad de reacción, es de aplicación ardua si se trata de reacciones plurimoleculares, por las integrales complejas que se presentan. Esto se obvia aplicando el método de valores gráficos por el cual se establece lo que el Dr.: Damianovich llama : "Diagrama energético-dinámico de los sistemas isotérmicos en evolución." en el que se comparan gráficamente las fuerzas y los sistemas que intervienen en cada época de la evolución de los sistemas naturales.

Para el trazado de este diagrama, se considera un sistema de ejes ortogonales, y aplicando en las ordenadas las medidas de la energía, o de las derivadas de esta energía, y en las ab-

cisas los intervalos de tiempo t .

Se obtiene una gráfica tal como la indicada en la figura, en que, para puntos dados: M y M' que representan el estado de evolución del sistema en el tiempo indicado, se determina la medida de la impulsión de la afinidad del sistema, por el área $M M' t_2 t_1$ referente al intervalo de tiempo $t_1 t_2$.

Esta superficie se llama área característica, por ser un valor característico para cada sistema, dentro de los parámetros considerados.



La curva AB trazada es la curva de las fuerzas.

Si en el eje de las Z representamos las temperaturas, tendremos la gráfica de cada sistema constituida por una superficie tal, que su intersección con los planos normales a cada uno de los ejes considerados, determinará toda una serie homóloga de líneas: las

isodinámicas o isoenergéticas, las isoterms y las isócronas, según sea la perpendicularidad considerada respectivamente al eje de cada uno de dichos factores.

Si en lugar de los valores expresados, se representan en los ejes de las x , y , z las magnitudes proporcionales a $\log v$, T y t ; se tendrá, para un tiempo dado, en la tangente a la curva representativa, que en este caso será $T \log v$, la gráfica correspondiente a la energía media de las moléculas que pasan al estado activo.

--- CONCLUSIONES ---

--OBSERVACIONES -- Como consecuencia de la trans-

formación de los sistemas físico-químicos en evolución estudiados; a partir de un estado isotérmico, y con una misma concentración inicial; comparando las expresiones numéricas de la constante de velocidad y el valor calorimétrico determinado para cada término en ambas series de reacción, se puede deducir la existencia de un marcado paralelismo recíproco, notando que presentan los mismos valores ascendentes, o en descenso, según se varíen correlativamente, los métodos de oxidación, las concentraciones iniciales, la temperatura fijada para iniciar la transformación, o cualesquiera de los factores que puedan influir en la afinidad de las sustancias en reacción.

A continuación expreso los valores medios de las determinaciones experimentales realizadas; siendo de lamentar, que a pesar de la visible correlación existente entre dichos valores, no me ha sido posible hallar una relación numérica que ligue esas transformaciones, y traduzca numéricamente el paralelismo observado en la evolución de los sistemas en reacción, verificada siempre en condiciones comparables, pero creo poder establecer esa relación numérica en mis investigaciones ulteriores, destinadas a resolver tan interesante problema.

-- VELOCIDAD DE OXIDACION DE ALDEHIDAS --

Metanal		Etanal		Benzaldehida	
H ₂ O ₂	KMnO ₄	H ₂ O ₂	KMnO ₄	H ₂ O ₂	KMnO ₄
10^{-5} x 434	10^{-4} x 118	10^{-5} x 533	10^{-4} x 304	10^{-5} x 750	10^{-4} x 412

-- CALOR DE OXIDACION DE ALDEHIDAS --

Metanal		Etanal		Benzaldehida	
H ₂ O ₂	KMnO ₄	H ₂ O ₂	KMnO ₄	H ₂ O ₂	KMnO ₄
52.720Cal.	98.612Cal.	91.259Cal.	110.429	118.456	133.232C.

Por tanto, establezco las siguientes conclusiones generales, que no son sino el corolario de las conclusiones parciales, enunciadas al tratar las fases cinética y termo - química determinadas en las transformaciones estudiadas.

-- CONCLUSIONES --

15°

1 - Los valores de la constante de velocidad varían, en la oxidación de aldehídos, para los distintos términos de la serie; variaciones que son concordantes con las que experimenta el calor de reacción en las mismas transformaciones.

2- La constante de velocidad, y el valor termoquímico de la oxidación de aldehídos, varía, para una misma reacción, según sea el oxidante empleado.

3- En vista de la concordancia existente, pueden considerarse como medidas de afinidad, los valores termoquímicos, así como los de velocidad de reacción.

4- Dadas las conclusiones precedentes, solo debe establecerse paralelismo entre los valores de cinética química y termoquímica, previa concordancia en los agentes que modifican las reacciones en estudio.

--- Bibliografía ---

Guapeschi - Enciclopedia di Chimica

M. Berthelot Essai de Mecanique Chimique - Fondée
sur la Thermochemie.- 1879

J. Thomsen Thermochemistry

J. W. Mellor Chemical statics and dynamic's

W. Mc. Lewis A System of Physical Chemistry

Lothar Meyer Les théories modernes de la Chimie et leur
application a la mécanique chimie

Aldo Mieli Studio di Velocità di reazione (Guapeschi-
supl. 1907- 1908)

Amer. Chem. Journ. 1896 - 1903

" " " Soc. 1896- 20

J. Spencer Physical Chemistry Practical

R. Finlay " " "

A. Centnezwer Manual de prácticas de Físico-Química (Edi-
ción francesa)

Annales de Physic et Chimie - Serie M. - T. V et IX

W. Ostwald et R. Luther Manuel pratique des medides Physic-Chimiques

-- INDICE --

I -	Introducción	Pág.	4
II -	Velocidad de reacción - Datos generales	"	9
	" Oxidación mediante $KMnO_4$ -Experiencias	"	22
	" " H_2O_2 : "	"	42
	" Conclusiones	"	63
III -	Termodinámica y Calorimetría- Generalidades	"	65
	Principios generales y referentes a compuestos orgánicos	"	71
	Calorimetría : oxidación de aldehídos	"	103
	" " " " por $KMnO_4$	"	105
	" " " " mediante H_2O_2	"	120
	Conclusiones	"	131
IV -	Paralelismo entre Termoquímica, Cinética-química y Termodinámica	"	132
	Medidas de la afinidad	"	141
	Diagrama energético-dinámico -Sus ventajas	"	152
V -	Observaciones generales	"	158
	Conclusiones finales	"	158
VI -	Bibliografía	"	160

Chemical Abstracts

A. Reichler - Les théories Physiques-Chimiques

W. Nerst - Theoretical Chemistry

Bulletin Société Chimique de France

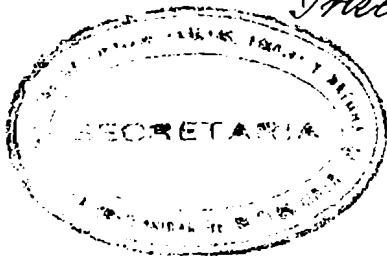
Ostwald - L'évolution d'une science, la Chimie

American Chemical Journal - Baltimore

Margarita Y. Leijó

Buenos Aires, Diciembre 15 de 1922

Presentada en la fecha. Conste. -



Manuel Sáez
Secretario

Buenos Aires, Diciembre 21/1922

En cumplimiento del inciso b) de Art. 1º de la Ordenanza de tesis por el Ddo. en Química, designarse a los Dros. profesores Gammisovich, Schaefer, Nicols y Bernada, para que bajo la presidencia del Consejo Dr. Raffo, constituyan la Comisión especial encargada de estudiar la presente tesis. -

Manuel Sáez

Duano

Manuel Sáez
Secretario