

## Tesis de Posgrado

# Influencia sobre la velocidad de disolución de la reacción y de la composición del medio solvente

Gomez, Elvira M.

1947

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Gomez, Elvira M.. (1947). Influencia sobre la velocidad de disolución de la reacción y de la composición del medio solvente. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0500\\_Gomez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0500_Gomez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gomez, Elvira M.. "Influencia sobre la velocidad de disolución de la reacción y de la composición del medio solvente". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0500\\_Gomez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0500_Gomez.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Influencia sobre la velocidad de disolución de la reacción  
y de la composición del medio solvente

Trabajo de Tesis  
presentado para optar al título de Doctor en Química  
por la ex-alumna  
ELVIRA M. GOMEZ

*Tesis : 500*

Septiembre de 1947

2-

1

Mi sincero reconocimiento  
al Dr. Carlos E. Prélat ,  
profesor de Fisicoquímica,  
bajo cuya dirección he rea-  
lizado este trabajo.

INFLUENCIA SOBRE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION DE LA  
REACCION Y DE LA COMPOSICION DEL MEDIO SOLVENTE

Nota preliminar

Cuando comenzaron los trabajos experimentales correspondientes a la tesis que presento, se habían realizado en el mismo laboratorio los trabajos preliminares que condujeron a la Sra. Ana Saidembaum de Petroni al establecimiento de un método conveniente para medir la velocidad de disolución de cuerpos sólidos en solventes formados por fases líquidas. Como el tema que se me había fijado comportaba la realización de medidas de velocidades de disolución contribuí, de acuerdo con el director de estos trabajos y con su expresa autorización, a la "puesta a punto" definitiva de dicho método, estudiando especialmente algunos de los aspectos de los mismos. De modo pues que el método de medición utilizado es el mismo que el que se usó en la tesis mencionada y a ella me remito para una descripción detallada del mismo.

Por expresa autorización del director de esta tesis la parte teórica general es de una redacción común.

Generalidades

Experiencias sencillas enseñan que cuando se ponen en contacto un sólido con un líquido en el cual aquél es soluble, se produce una disminución de la masa de la fase sólida y un aumento de la masa de la fase líquida, que no es otra cosa que la solución resultante. Este proceso de disolución llega a un equilibrio cuando la solución obtenida es una solución saturada. La experiencia, así como ciertos razonamientos teóricos permiten llegar a la conclusión de que para cada par de sustancias (una líquida y otra sólida), a temperatura constante, la concentración de la solución saturada es una constante; esto es, el equilibrio en los procesos de disolución a los que nos hemos referido se alcanza cuando

$$C_s = k(T) \quad (1)$$

siendo  $C_s$  la concentración de la solución saturada.

La experiencia diaria también enseña que, como sucede con los equilibrios químicos, el equilibrio expresado por la ecuación (1) puede, para el mismo par de sustancias y en las mismas condiciones, ser alcanzado con diferentes velocidades, es decir, dado un mismo sistema inicial formado por un sólido (solute) y un líquido (solvente) el tiempo que transcurre antes de que el

proceso de disolución llegue a un equilibrio varía con las distintas circunstancias.

Es evidente que el proceso de disolución no se limita al caso citado, pues se tienen, casos de líquidos y líquidos, gases y líquidos y gases y gases (velocidad de difusión); pero en nuestro trabajo limitaremos las consideraciones al caso mencionado. De modo que en lo que sigue, cuando se habla de disolución se debe entender, a menos de decirse expresamente lo contrario, que nos referimos a formación de soluciones de sólidos en líquidos.

Para describir este hecho, se presenta como un recurso muy natural la definición de una velocidad de disolución que, como sucede en el caso de su análoga, la velocidad de reacción, puede definirse de varias maneras diferentes, dependiendo, en gran medida, la definición, del problema concreto que se tenga planteado y se desee resolver. Así, por ejemplo, podemos definir las siguientes velocidades:

$$- \frac{dm}{dt} \quad (a) \qquad - \frac{dn}{dt} \quad (b) \quad \text{y} \qquad \frac{dc}{dt} \quad (c) \quad (2)$$

siendo (a)  $m$  la masa de la fase sólida, (b)  $n$  el número de moles de soluto contenidos en la fase sólida y (c)  $c$  la concentración de la solución en contacto con la fase sólida. Aquí se presentan nuevas posibilidades de expresión de la velocidad de disolución por cuanto  $c$  puede expresarse en moles/litro, equivalentes gramo/litro, gramos por 100 ml, etc. En todos los casos  $t$  es el tiempo. Los signos menos de (a) y (b) son obvios, por cuanto conviene que la velocidad definida sea positiva. En la literatura referente a velocidades de disolución se han utilizado las tres definiciones no pudiendo decirse cuál de las tres goza de preferencia entre los autores.

La primera etapa en el estudio del problema de la velocidad de disolución consiste en idear métodos experimentales para medirla y encontrar, así, experimentalmente, la dependencia cuali y cuantitativa entre la velocidad de disolución y los diversos factores que la modifican.

#### Métodos de medida de la velocidad de disolución.

Los diversos investigadores que se han ocupado del problema han utilizado distintos métodos adaptados, como siempre sucede, a las condiciones en que debían trabajar y a las peculiaridades del problema.

En realidad, todos los métodos experimentales deben permitir hallar o bien una función empírica

$$m = m(t), \quad n = n(t) \quad \text{ó} \quad c = c(t) \quad (3)$$

o bien trazar una curva de las funciones  $\underline{m}$ ,  $\underline{n}$  o  $\underline{c}$  en función de  $\underline{t}$ . Tanto en un caso como en otro deben precisarse las condiciones en las que se llevó a cabo la medición de las  $\underline{m}$ , las  $\underline{n}$  o las  $\underline{c}$ .

Examinando la literatura se encuentra que los métodos utilizados pueden clasificarse en dos grandes grupos, a saber: A) Determinaciones de la masa de fase sólida en contacto con la solución a intervalos de tiempo establecidos y B) Determinaciones de concentraciones de la solución en contacto con la fase sólida, también a intervalos de tiempo predeterminados.

Es evidente que según el grupo al que pertenezca el método utilizado resultará más cómoda la definición de velocidad de disolución 2(a) o la 2(c), pero es evidente que conociendo el volumen  $\underline{V}$  de la solución al tiempo  $\underline{t}$  y el peso molecular del soluto se puede pasar fácilmente, por cálculos, del valor numérico de una de las velocidades a otra. En efecto, llamando  $v_m, v_n$  y  $v_c$  a las velocidades definidas mediante las expresiones 2 (a, b y c) respectivamente, utilizando la concentración  $\underline{C}$  (moles/litro) y llamando  $\mu$  al peso molecular del soluto tenemos, numéricamente,

$$v_m = \mu v_n ; \quad v_c = -\frac{1}{V} v_n = -\frac{1}{\mu V_t} v_m, \text{ etc.} \quad (4)$$

Como veremos más adelante el método utilizado en este trabajo no pertenece a ninguno de los grupos mencionados.

Como ejemplos de métodos pertenecientes al grupo A) citaremos los utilizados por G.W. Gleeson<sup>1</sup>. En uno de ellos, se colocaban varios cubos de cloruro de sodio (solute), presumiblemente idénticos, en un soporte apropiado dentro de un recipiente con agua (solvente). Al cabo de intervalos de tiempo  $\underline{\Delta t}$  predeterminados, se sacan sucesivamente los distintos cubos, se secan y pesan. En este método se supone que la masa del cubo que se pesa en la  $n$ -ésima operación es la misma que la que hubiese tenido el cubo que se pesó en la operación  $(n-1)$ ésima si hubiese permanecido en contacto con el agua del recipiente un tiempo  $\underline{\Delta t}$  más del que realmente estuvo. Según el otro método, se suspende del platillo de una balanza, dentro del solvente, una cestilla con el soluto, en forma de cubo y se va equilibrando la balanza con pesas en el otro platillo a intervalos de tiempo,  $\underline{\Delta t}$ , predeterminados también. Para obtener el equilibrio debe suspenderse la agitación. Con el peso de las pesas necesarias para equilibrar la balanza y con datos complementarios (densidad del soluto y de la solución, peso de la cestilla, etc.)

resulta fácil calcular la masa del soluto al instante  $t$ .

Los métodos del grupo B) han sido los más utilizados y entre ellos citaremos el de Noyes y Whitney<sup>2</sup> que consiste en hacer girar rápidamente cilindros de soluto en el solvente haciendo determinaciones de la concentración a  $\Delta t$  establecidos; el de R. Marc<sup>3</sup> quien utiliza "pastillas" (obtenidas por compresión de polvo cristalino), agitando violentamente, determinando la concentración de la solución por toma de muestra o, directamente, por conductividad eléctrica mediante pequeños pares de electrodos distribuidos en la solución. Métodos del mismo tipo, aun cuando más refinados son los adoptados por M. Wilderman<sup>4</sup> y otros autores para medir velocidades de disolución de una cara individual de un cristal.

Como puede comprenderse la dificultad principal que se halla en ambos grupos de métodos es la imposibilidad de determinar con precisión el  $\Delta t$ , dificultad mayor en el grupo A) de métodos que en el B). Es precisamente esta dificultad la que procuraremos resolver con el método que hemos adoptado, después de algunos ensayos y comprobaciones.

Resultados experimentales. La medición de muchas velocidades de disolución ha conducido a establecer la dependencia entre la velocidad de disolución y algunas propiedades y variables de estado. Es así que desde los clásicos trabajos de Gulberg y Waage<sup>5</sup> y Spring<sup>6</sup>, pasando por los de Noyes y Whitney, ya citados, y los de Brunner y St. Tolloczko<sup>7</sup> hasta llegar a los más modernos, por ejemplo, de Hixson y Wilkens<sup>8</sup> y de Wilhelm, Conklin y Sauer<sup>9</sup> se ha podido establecer que la velocidad de disolución depende de la temperatura, creciendo con ésta, de la superficie de separación de las fases sólida y líquida, creciendo también con ésta, de la concentración del soluto en la fase líquida en contacto, disminuyendo con ella y de las condiciones de agitación. Con respecto a la agitación el problema es bastante difícil de resolver, en general, dadas las dificultades que se presentan para expresar de una manera cuantitativa las condiciones de agitación aun cuando existen algunas interesantes tentativas referentes a este asunto expuestas en el ya citado trabajo de Hixson y Wilkens<sup>8</sup> y en otro de Hixson y Crowell<sup>10</sup>. La dificultad experimental introducida por la agitación, se suele salvar determinando velocidades de disolución "en condiciones de agitación constantes" lo cual sería perfectamente correcto si dichas "condiciones" estuviesen bien precisadas, lo que no siempre ocurre.

Como consecuencia de los diversos resultados experimentales se han llegado a establecer algunas fórmulas que relacionan la velocidad de disolución con la superficie de la interfase y las concentraciones, a temperatura constante, y otras que establecen la dependencia entre velocidad de disolución y temperatura. Todo esto en "condiciones de agitación constantes". En cuanto a la dependencia entre velocidad de disolución y agitación se tienen algunas fórmulas empíricas. Así, por ejemplo, Hixson y Crowwell<sup>10</sup> establecieron que la velocidad de disolución era proporcional en condiciones restantes idénticas, a una cierta potencia  $x$  del número de revoluciones, por minuto, de un agitador "standard" utilizado por ellos. El valor de  $x$  variaba entre  $2/3$  y  $1$  adquiriendo, con frecuencia, los valores  $3/5$  y  $4/5$ , según el par soluto-solvente considerado.

En el caso de experiencias realizadas con el objeto de investigar la influencia de la estructura cristalina en la velocidad de disolución se ha llegado a conclusiones del tipo de la siguiente: la velocidad de disolución varía con la cara del cristal en contacto con la fase líquida, pudiendo las distintas velocidades, para un mismo cristal, estar entre sí como  $1:6$ . (Wildermann<sup>4</sup>). Se ha encontrado ( R. Marc ) que tienen, también, gran influencia sobre la velocidad de disolución pequeñas cantidades de sustancias, en especial colorantes, adsorbidas por las superficies de las interfases<sup>11;12</sup>.

En cuanto a la dependencia entre velocidad de disolución y temperatura se han establecido fórmulas empíricas del tipo de la conocida de Arrhenius para la velocidad de reacción.

En el estudio <sup>de las teorías de</sup> ~~de~~ la velocidad de disolución exponaremos algunos otros resultados experimentales, ya que las investigaciones correspondientes han sido sugeridas por estudios teóricos previos con el objeto de comprobar o refutar algunas conclusiones de los mismos.

Teorías de la velocidad de disolución.- Aun cuando desde el punto de vista químico una disolución y una reacción química son procesos distintos, por cuanto en el primer caso no hay variaciones de las masas de las sustancias que intervienen en el proceso, en el segundo sí. A pesar de ello, existe una estrecha analogía formal entre el proceso de disolución que estamos considerando y las reacciones en las cuales intervienen dos sustancias que inicialmente se hallan en sistemas heterogéneos con fases sólidas y lí-



quidas y una de las sustancias reaccionantes se halla formando una fase sólida y la otra forma parte de la fase líquida. Como ejemplo de este tipo de reacciones tenemos los casos de reacción de un ácido en solución acuosa y un metal (hierro, zinc, etc.), un óxido sólido (óxido de calcio, de magnesio, etc.) o un carbonato (carbonato de calcio, etc.), entre un halógeno disuelto en un solvente acuoso (yodo en solución de yoduro de potasio) y metales, etc. En efecto dichas reacciones y la disolución producen la disminución de la masa de la fase sólida y el aumento de la líquida; la parte de la fase sólida que "desaparece" se "incorpora" a la solución acuosa que se halla en contacto con ella. La analogía formal es, aun, más estrecha por cuanto el proceso - paso de sustancia de la fase sólida a la solución en un caso y transformación química en el otro - tiene lugar en una capa delgada inmediata a la "superficie" de separación de una fase sólida y una líquida. Es presumible que en la "capa delgada" en la cual tienen lugar los procesos en cuestión el proceso llegue más o menos rápidamente a un equilibrio (saturación de la solución en un caso, equilibrio de transformaciones químicas contrarias en el otro) razón por la cual la continuación del mismo está supeditada a un proceso físico: la difusión. En efecto, si en la "capa superficial" se ha llegado a un equilibrio las concentraciones de las distintas sustancias no son las mismas que las que se tienen en el interior de la fase líquida, razón por la cual se produce la difusión, proceso durante el cual varía la composición de la "capa superficial" en sentido contrario a la variación producida por la disolución o por la transformación química. Es evidente que en los casos reales ambos procesos; la difusión por una parte y la disolución o la transformación química, por otra, se producirán simultáneamente y la velocidad del proceso total estará determinada por la velocidad del proceso parcial más lento. Demás está decir que en caso de existir agitación en el sistema, la velocidad del proceso total aumentará siempre que la velocidad de difusión sea la que determina el proceso.

No es de extrañar, pues, que una de las teorías del proceso de disolución sea completamente similar a la de la velocidad de reacción en los sistemas heterogéneos del tipo de los ejemplos citados. En ella se postula que en la superficie de separación de ambas fases existe una "capa" en la cual la concentración de soluto cae desde  $C_s$ , esto es, la concentración de la

solución saturada hasta  $C$ , la concentración instantánea del soluto en el interior de la solución, supuesta homogénea fuera de la "capa" mencionada. Ahora bien, si llamamos  $\delta$  al espesor de dicha "capa" tenemos que, en virtud de las leyes de la difusión, el número de moles de soluto que pasan por segundo de la "capa" a la solución será:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{QD}{\delta} (C_s - C) \quad (5)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto en las condiciones en que se realiza el proceso y  $Q$  es la superficie de la interfase, pues se supone que la "capa" de concentración <sup>variable</sup> y espesor  $\delta$  se forma en toda la superficie de separación del sólido y la solución.

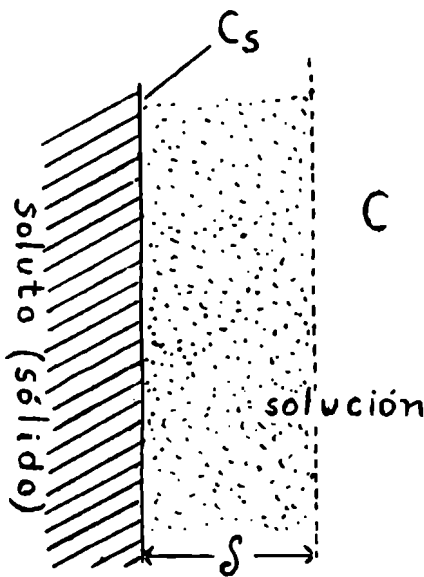


Figura 1

Es evidente que en la fórmula (5) se han hecho dos suposiciones simplificadoras:

a) la caída de concentración en la "capa" de espesor  $\delta$  es lineal y por lo tanto el gradiente de concentración es  $(C_s - C)/\delta$ , b) la concentración instantánea en el interior de la solución es la misma en toda la solución. Veremos más adelante la legitimidad de estas suposiciones, en general, y en algunos casos particulares. Es evidente que si el número

de moles que por unidad de tiempo pueden pasar de la fase sólida a la "capa" de espesor  $\delta$  es mayor que  $dn/dt$  de (5) la velocidad del proceso total estará dada por dicha ecuación. Pero, en general, no puede hacerse esta suposición y, por lo tanto, es menester considerar el tema desde un punto de vista más general. Para ello, supongamos que la concentración en la capa que rodea la fase sólida caiga desde  $C_0$ , valor que tiene en la región de solución en contacto con el soluto sólido (en general  $C_0 \neq C_s$ ) hasta  $C$ , valor de la concentración "homogénea". En ese caso, valdrá, en primer lugar la fórmula (5) a condición de sustituir en ella  $C_s$  por  $C_0$ . En segundo lugar debemos considerar con cierto detenimiento cómo se establece en un dado sistema el valor de  $C_0$ . Si suponemos que  $C_0$  es independiente del tiem-

(\*) Llamaremos así, para abreviar, a la concentración que se tiene en el interior de la solución, esto es, fuera de las regiones de inhomogeneidad.

po ello significa que es el resultado de la igualdad de las velocidades de dos procesos de sentido contrario, en este caso la disolución ( estrictamente el pasaje de moléculas de soluto de la fase sólida a la superficie de solución en contacto inmediato con ella) y la cristalización, esto es el depósito de moléculas de soluto que están en solución en las superficies del cristal.

Se demuestra en teoría cinética elemental que si el número de moléculas de soluto por centímetro cúbico es  $\underline{N}$  y es  $\underline{\bar{w}}$  la velocidad media de ollas, el número de moléculas que choca por segundo y por centímetro cuadrado de superficie está dado por  $\frac{1}{4} \underline{\bar{w}} \underline{N}$ . Si suponemos que una fracción  $\beta$  de las moléculas que chocan se depositan en la superficie tenemos que la velocidad de cristalización, en moles por unidad de tiempo es

$$v_{cr} = \frac{1}{4} \underline{O} \underline{\bar{w}} \frac{\underline{N}}{\underline{N}_A} \beta \quad (6)$$

siendo  $\underline{N}_A$  el número de Avogadro y  $\underline{O}$  la superficie de la interfase. Teniendo en cuenta la notación utilizada por nosotros:

$$v_{cr} = \frac{1}{4} \underline{O} \underline{\bar{w}} \underline{c}_0 \beta = k \underline{O} \underline{c}_0 \quad (7)$$

donde  $\underline{k} = \frac{1}{4} \underline{\bar{w}} \beta$  es constante a temperatura constante y concentraciones  $\underline{c}_0$  no muy grandes, pues la constancia de  $\beta$  y de  $\underline{\bar{w}}$  sólo puede admitirse en soluciones diluidas en las condiciones mencionadas. Ahora bien en caso de tratarse de una solución saturada ( $\underline{c}_0 = \underline{c}_s$ ) la velocidad del proceso estricto<sup>(\*)</sup> de disolución es igual a la de cristalización. Entonces

$$v_{dis} = k \underline{O} \underline{c}_s \quad (8)$$

En consecuencia, en general, la velocidad neta de pasaje de soluto de la fase sólida a la película líquida en contacto con ella o viceversa

(\*) Llamamos proceso estricto de disolución, para distinguirlo del total, al pasaje de soluto de la fase sólida a la película líquida en contacto con él, de concentración  $\underline{c}_0$ .

está dada por

$$\frac{dn}{dt} = v_{dis.} - v_{cris.} = kO(C_0 - C_s) \quad (9)$$

Es evidente que, en condiciones estacionarias, en la capa total de espesor  $\delta$  tenemos que las velocidades expresadas por las ecuaciones (5) - de difusión- y (9) - estricta de disolución- se igualan y entonces tenemos:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{OD}{\delta} (C_0 - C) = kO(C_s - C_0) \quad (*) \quad (10)$$

Eliminaremos de esta igualdad la concentración  $C_0$  en la película que se halla contra la superficie. Para ello de (10) obtenemos

$$\left(\frac{D}{\delta} C + kC_s\right) = C_0 \left(k + \frac{D}{\delta}\right)$$

de donde

$$C_0 = \frac{\frac{D}{\delta} C + kC_s}{k + \frac{D}{\delta}} \quad (11)$$

Llevando esto a (10) se tiene, después de pequeñas transformaciones algebraicas, para la velocidad del proceso total de disolución

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DO}{\frac{D}{k} + \delta} (C - C_s) \quad (12)$$

en moles por unidad de tiempo. El coeficiente de  $(C - C_s)$  es idénticamente igual a

$$\frac{\frac{kD}{\delta}}{\frac{D}{\delta} + k} \cdot O$$

---

(\*) Según lo ya dicho debemos utilizar en este caso la (5) con  $C_s = C_0$

La teoría elemental que nos condujo a la ecuación (12) ha sido desarrollada principalmente por Noyes y Whitney<sup>2</sup>, Burger y Berthoud<sup>13</sup> y la hemos tomado de la exposición que de la misma hace Jellinek<sup>14</sup>.

Se pueden hacer a la misma algunas objeciones. En primer lugar se hace en ella la  $k$  de velocidad de disolución estricta igual a la  $k$  de velocidad de cristalización. Esto sólo se verifica en caso de ser independiente de la concentración, circunstancia que no se verifica según puede demostrarse teóricamente. Pero la influencia de dicha suposición incorrecta no es apreciable en el resultado final (12) si se trata de soluciones no muy concentradas, aun cuando sean saturadas o casi saturadas (solubilidades pequeñas). Otra objeción se basa en el hecho de que la  $k$  utilizada puede ser válida para una dada cara de un cristal o para otra equivalente pero variará, seguramente, con la cara considerada pues es un hecho conocido que la velocidad de cristalización varía mucho de una cara a otra de un mismo cristal. Para evitar esta dificultad en el caso de tratarse de cristales rodeados enteramente por fase líquida deberá utilizarse un valor  $\bar{k}$  que será un valor medio de las diversas  $k_i$  para cada uno de los  $i$  grupos de caras equivalentes.

Haremos ahora una discusión de la fórmula (12) entendiendo que se trata de la expresión de una velocidad "media" en el sentido de todas las caras de cristales de una misma sustancia. De aquí en adelante, y a menos de decir expresamente lo contrario, nos referiremos a esta velocidad "media".

En dicha fórmula aparecen dos magnitudes  $\mathcal{D}$  y  $k$  que son desconocidas. De modo que para aplicar la fórmula debemos o bien calcularlas por métodos independientes o hacer suposiciones acerca de sus valores, constancia, dependencia de condiciones experimentales, etc. que nos permitan manejar la fórmula en cuestión. En primer lugar podemos considerar el caso, muy general, en el que la velocidad de disolución estricta es mucho mayor que la de difusión ( $D \ll k$ ). En este caso podemos despreciar  $D/k$  frente a  $\mathcal{D}$  y escribir

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{\mathcal{D}} O(C - C_s) \quad (13)$$

En este caso es evidente que  $C_0 = C_s$  pues al ser mucho más rápida la disolución que la difusión el primero de los procesos llega al equilibrio y permanece en él durante toda la experiencia. Tal era el caso supuesto en razonamientos teóricos hechos por Noyes y Whitney (1.c.).

Si en estas condiciones consideramos una velocidad constante de agitación o, en general, condiciones de agitación constantes, tendremos una  $\delta$  constante pues es evidente que el espesor de la capa en la cual la concentración cae de  $C_0$  a  $C$  disminuye al aumentar la velocidad de la agitación como puede demostrarse en base a las ecuaciones de la viscosidad : al aumentar el "gradiente" de velocidad aumenta el gradiente de concentración, esto es disminuye  $\delta$  y viceversa. Entonces, si tenemos  $\delta$  constante podemos escribir

$$\frac{dn}{dt} = K O (C - C_s) \quad (14)$$

Volveremos más adelante sobre esta igualdad.

En caso de ser la velocidad de difusión grande respecto de la de disolución la ecuación (12) nos permite escribir la ecuación aproximada

$$\frac{dn}{dt} = k O (C - C_s) \quad (15)$$

Como puede verse, en este caso la velocidad del proceso total es independiente de la agitación ( esto es de  $\delta$  ) y contrariamente a lo que sucede en el caso anterior , la concentración  $C = C_0$  pues el proceso que está en equilibrio es ahora el de difusión.

La experiencia puede decidir en presencia de que caso se está en un caso particular pues aparte del criterio de la dependencia o independencia entre la velocidad de disolución y la de agitación se tiene que en el caso de ser aplicable la ecuación (14) la variación de la velocidad de disolución con la temperatura será prácticamente la de  $D$  pues  $K = D / \delta$  y esta variación se conoce.

Tomando el caso, que es el más frecuente, de la ecuación (14) podemos modificar dicha ecuación de modo que se preste a aplicaciones prácticas directas. Si durante el proceso de disolución la variación de la superficie es despreciable respecto de la superficie inicial y si se supone una velocidad de agitación constante podemos escribir

$$\frac{dn}{dt} = K' (C - C_s)$$

Esta velocidad es la que, con signo contrario, hemos llamado  $\underline{v}_n$ . Vamos a introducir ahora  $\underline{v}_c$ . Según (4)  $\underline{v}_c = - \frac{1}{V_t} \underline{v}_n$ . Por lo tanto

$$v_c = \frac{dc}{dt} = - \frac{1}{V_t} K' (C - C_s) \quad (16)$$

donde  $V_t$  es el volumen de solución al tiempo  $t$ . Integrando la ecuación diferencial (16) como es costumbre hacerlo en cinética química se llega a

$$\frac{V_t}{t} \ln \frac{C_s - C^0}{C_0 - C} = K' \quad (17)$$

siendo  $C^0$  la concentración al instante cero. Bajo la forma de la ecuación (17) la teoría elemental desarrollada se ha comprobado bastante satisfactoriamente por numerosos autores, entre los cuales citaremos M. Wildermann<sup>4</sup>, Brunner y St. Tolloczko<sup>7</sup> y R. Marc<sup>8</sup>. En el caso de este último autor citado se comprobó la corrección de la teoría respecto de la influencia de  $\mathcal{D}$  (esto es de la velocidad de agitación) sobre la velocidad de disolución, por lo menos desde un punto de vista groseramente cuantitativo.

Se obtiene una fórmula bastante utilizada por ciertos autores en el caso de emplearse para medir la velocidad de disolución cuerpos de formas geométricas para los cuales se verifica que la superficie es proporcional a la potencia  $2/3$  del volumen. Esto sucede, en particular, en el cubo y en la esfera. En este caso si multiplicamos ambos miembros de (14) por  $\mathcal{M}$  (peso molecular del soluto) y sustituimos  $0$  por

su expresión en función del volumen expresando éste por  $m/d$  ( $m$  masa de soluto no disuelto y  $d$  densidad del mismo ) tenemos

$$\mu \frac{dn}{dt} = \mu K K'' \frac{m^{2/3}}{d^{2/3}} (C - C_s)$$

Teniendo en cuenta las igualdades (4) y reuniendo en una constante B todo lo que es constante en el segundo miembro tenemos:

$$\frac{dm}{dt} = B m^{2/3} (C - C_s) \tag{18}$$

Si  $m_0$  es la masa inicial del soluto sólido se tiene  $C = (m_0 - m)/V\mu$  y  $C_s = m_s/V\mu$ , llamando  $m_s$  a la masa de soluto que a la temperatura de la experiencia satura el volumen  $V$  de solvente. Si la variación del volumen total de la fase líquida durante la experiencia es pequeña respecto del volumen mismo se puede escribir:

$$\frac{dm}{dt} = A m^{2/3} (m_0 - m - m_s)$$

siendo  $A = B/V\mu$ . La diferencia  $m_0 - m_s$  es una constante para una dada experiencia y la podemos representar por  $g$ . Tenemos así

$$\frac{dm}{dt} = A m^{2/3} (g - m) \tag{19}$$

Si la teoría es correcta el valor de la integral

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m^{2/3} (g - m)} \tag{20}$$

para  $m$  correspondiente al tiempo  $t$  debe ser proporcional a  $t$ , pues dicha integral resulta igual a

$$A \int_0^t dt \tag{21}$$



En algunos trabajos, por ejemplo el ya citado de Gleeson<sup>1</sup> se calcularon gráficamente los valores de la integral (20) y luego se representaron, también gráficamente, dichos valores en función de los tiempos  $t$ . Se obtuvieron rectas cuyas pendientes permiten calcular  $A$  de la integral (21). Esto representa una comprobación satisfactoria de la teoría expuesta que permite llegar a la ecuación (14).

Comprobaciones análogas se encuentran citadas en el trabajo de Hixson y Crowell<sup>10</sup> en el cual se utilizó un método analítico en lugar del gráfico para comprobar la ecuación (19).

Kossel<sup>15</sup>, Volmer y Weber<sup>16</sup> y otros autores han desarrollado una teoría de las velocidades de disolución y cristalización en base a consideraciones termodinámicas y de estructuras cristalinas. Dicha teoría, aun cuando satisfactoria desde varios puntos de vista estaría fuera de lugar en un trabajo como éste ya que no la hemos utilizado en ningún razonamiento de nuestras experiencias y, además, por su carácter demasiado profundo sale fuera del alcance del trabajo que nos hemos propuesto.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución es poco lo que se ha hecho. Parecería ser que la constante de velocidad de disolución depende de la temperatura según una ecuación de las que rigen la dependencia entre constantes de velocidad de reacción y temperatura, a saber

$$\log K = \alpha - \lambda/T \quad (22)$$

siendo  $\alpha$  y  $\lambda$  constantes características del par soluto-solvente y  $T$  la temperatura absoluta. Esta ecuación es propuesta por M. Tovbin<sup>17</sup>. Según dicho autor los datos experimentales concuerdan bastante bien con ecuaciones del tipo de la (22). Hemos hecho los cálculos correspondientes utilizando los datos del trabajo de Wildermann ya mencionado referentes a la variación de  $K'$  con  $T$  en el caso de la disolución del ácido oxálico en agua. En ese caso también resulta ser satisfactoria una ecuación del tipo de la (22). Esto está en contradicción con la hipótesis de la preponderancia del coeficiente de difusión  $D$  en el valor de  $K'$ . En efecto, las variaciones de  $D$  son directa-

mente proporcionales a las variaciones de T, cosa que no sucede de ningún modo para K. El hecho de que sea aplicable (22) abogaría más bien en favor de una preponderancia del valor de  $k$  en la K del proceso total ya que esta  $k$  tiene un carácter similar a las constantes de velocidad de reacción.

Dada la teoría que hemos expuesto se explica bien la gran influencia que sobre la velocidad de disolución tienen pequeñas cantidades de sustancias (en especial colorantes) adsorbidos por las superficies cristalinas. En efecto basta con considerar que dichas sustancias adsorbidas modifican, como es presumible que lo hagan, el valor de  $\beta$  de la ecuación (6).

Los aspectos del tema que se me propuso tenían interés por el hecho de que ninguno de ellos había sido tratado en la literatura química cuyo resumen acabamos de hacer. En realidad la influencia de la concentración de la solución en soluto había sido indirectamente considerada, pero no el asunto general de la composición del solvente acuoso.

#### Método experimental utilizado

En la tesis de la Sra. Ana B. de Petroni se tiene una descripción detallada y general del método utilizado. Aun cuando he contribuido a establecer y poner a punto dicho método, aquí me limitaré a una descripción somera del mismo.

Los métodos empleados para medir velocidades de disolución determinaban masas de soluto o concentraciones de las soluciones al cabo de sucesivos intervalos de tiempo predeterminados. Estos métodos tienen el inconveniente de que el instante en que se hace la pesada o se determina la concentración es bastante indeterminado, porque se deben realizar operaciones que requieren cierto tiempo, lo cual introduce la indeterminación mencionada. Cuando se determinan concentraciones de la solución o se mide la conductividad eléctrica se presentan, además, dificultades referentes a la homogeneidad de la fase líquida pues en

ella se está produciendo continuamente una difusión. El método de utilizar varios cuerpos presumiblemente idénticos sumergidos en el solvente al instante cero y luego ir sacando y pesando sucesivamente los diversos cuerpos tiene, además de inconvenientes prácticos, el que surge de la imposibilidad de asegurar condiciones "idénticas" para los diversos cuerpos utilizados. El método de emplear una balanza y suspender de uno de sus platillos un sistema que soporte el soluto en el interior de la fase líquida, presenta dificultades de instalación.

Por los motivos expuestos se eligió un método que difiere de los anteriormente citados en dos aspectos: se utiliza una balanza de Westphal y se miden los intervalos de tiempo ( $\Delta t$ ) necesarios para obtener una disminución de masa ( $\Delta m$ ) predeterminada.

En la figura 2 aparece un esquema del dispositivo utilizado. En el lugar destinado al buzo de la balanza de Westphal se halla suspendida una cestilla de alambre muy delgado (0,1 mm) de "nicrom" en la cual se coloca el cuerpo del soluto sumergido en la fase líquida que constituye el solvente. El platillo auxiliar PA sirve para colocar municiones con el objeto de conseguir el equilibrio inicial. Conseguido el equilibrio con el cuerpo sumergido suspendido en la cestilla se corre una pesa de masa conocida (0,1 g por ejemplo) un cierto número de lugares, uno o dos generalmente, hacia el extremo del brazo del cual está suspendida la cestilla. Con esto el equilibrio desaparece pero el proceso de disolución lleva la balanza nuevamente al equilibrio. Inmediatamente de alcanzado el equilibrio se corre nuevamente la pesa uno o dos lugares hacia el extremo del brazo y se repite la operación de determinar el instante del nuevo equilibrio. El  $\Delta t$  transcurrido entre dos instantes correspondientes a dos equilibrios sucesivos es el intervalo de tiempo necesario para que la masa del cuerpo formado por el soluto varíe en el  $\Delta m$  predeterminado por la masa de la pesa que se corre y las condiciones de la experiencia. Por otra parte, la masa inicial del cuerpo utilizado se determina por pesada previa en una balanza analítica ordinaria.

Fórmula a aplicar para el cálculo del  $\Delta m$ . - Es conveniente utilizar una fórmula de fácil manejo. La fórmula empleada es:

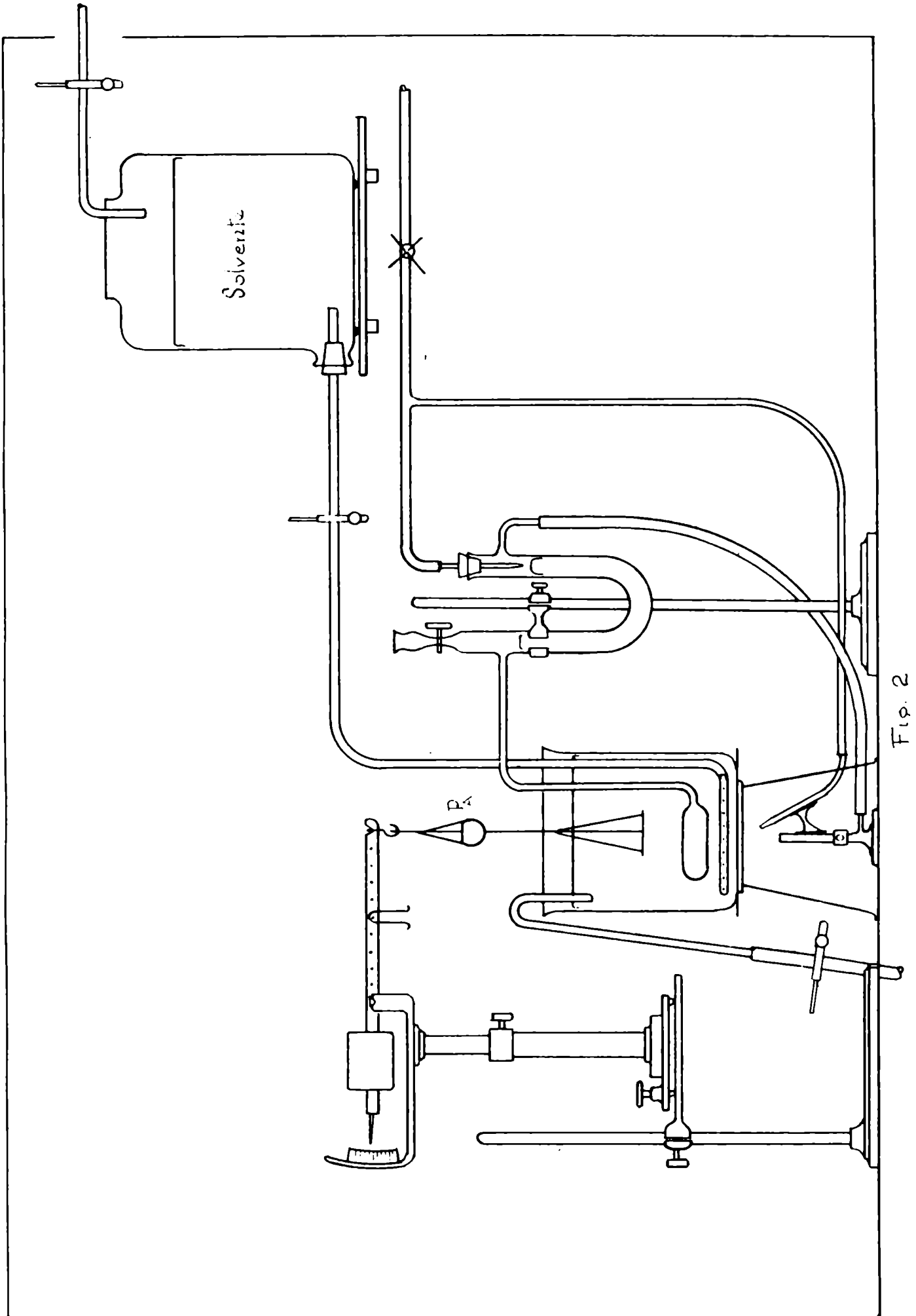


Fig. 2

$$-\Delta_m = \frac{\delta}{\delta - d} \frac{W}{10} (N_2 - N_1) \quad (23)$$

donde

$\delta$  = densidad del soluto sólido

$d$  = densidad del líquido utilizado a la temperatura de la experiencia (agua o soluciones acuosas a 25°C)

$W$  = masa de la pesa de la balanza que se corre de un lugar a otro durante la experiencia.

$N$  = número de la división del brazo en el que se halla la pesa de masa  $W$ .

Esta fórmula se aplica directamente y el cálculo con ella resulta facilitado por ser  $W$  una fracción decimal sencilla del gramo y  $N_2 - N_1 = 1; 2; 3...$

En experiencias durante las cuales la concentración de la solución no se aleja mucho de la constancia se tiene que el factor  $\frac{\delta}{\delta - d}$  es constante para una misma experiencia.

Detalles de las condiciones en las que se realizaron las experiencias

a) Balanza utilizada. - Se empleó una balanza de Westphal de mayor precisión y sensibilidad que las del tipo corriente por ser de construcción más cuidada. La sensibilidad llega a un valor de una división de la escala (\*) para 0,005 g de modo que se puede apreciar  $< 0,002$  g, sensibilidad suficiente para las experiencias ya que las  $\Delta_m$  observadas son del orden de 0,1 g, de manera que la sensibilidad del dispositivo permite observar masas hasta del 2% del valor total medido o menores. En cuanto a la precisión, ésta depende de la relación de las masas de las pesas de sucesivos órdenes y de las masas de las mismas, así como de la relación entre las longitudes del brazo que separa los sucesivos soportes de las pesas que debe ser 1:1. Pesadas cuidadosas en una balanza analítica y comprobaciones realizadas con las pesas en la misma balanza con el objeto de verifi-

---

(\*) Esta balanza posee una escala sobre la cual se mueve el indicador,

car la relación de longitudes mencionada condujeron a la conclusión de que podían considerarse como correctas las masas asignadas a las pesas así como la relación entre las distancias que separan los soportes sucesivos de las pesas, dentro de los errores que se hubieran podido apreciar con la sensibilidad de esta balanza. Se usaron dos juegos de pesas: 10g , 1g , 0,1g , 0,01g y 5g , 0,5g y 0,05g correspondientes a dos buzos de 10 cm<sup>3</sup> y 5 cm<sup>3</sup> respectivamente.

b) Termostatización. - Se utilizó en todos los casos agua o soluciones acuosas y el mismo líquido solvente sirvió de líquido termostático. El termorregulador utilizado es del tipo habitual de tolueno-mercurio para gas (figura 2). La termostatización era fácil debido a la gran cantidad de agua o solución utilizada y se podía llegar a temperaturas constantes a  $\pm 0,1^{\circ}$  C pero como no era necesario un ajuste tan preciso en estas experiencias se trabajó a temperatura constante  $\pm 0,2^{\circ}$  C hasta  $\pm 0,5^{\circ}$  C.

c) Agitación. - Se realizaron ensayos previos con agitación mecánica y con agitación por insuflación de aire en el fondo del termostato. Ambos sistemas debieron desecharse porque era necesario suspender la agitación para poder equilibrar la balanza. El sistema empleado fué el de circulación de agua o del medio solvente empleado utilizando para ello un tubo en forma de espiral plana como puede verse en la figura 2. Un recipiente colocado a mayor altura que el termostato proveía el agua o el solvente utilizados, necesarios para la circulación del líquido y un tubo de desagüe mantenía el nivel constante en el termostato. Con este dispositivo <sup>se consiguió</sup> mantener el líquido del recipiente de disolución en condiciones de homogeneidad suficientes para las finalidades requeridas.

d) Cuerpos utilizados. - Para la obtención de los cuerpos a emplearse en las experiencias se hicieron ensayos con dos métodos: 1) fusión del soluto y vaciado en un molde apropiado y 2) tallado y pulido del cuerpo requerido en una masa cristalina de tamaño mayor. El método 1) presentó dificultades prácticas para algunas sustancias, de manera que se utilizaron sólo sustancias que después de la fusión y moldeo daban cuerpos geométricos perfectos sin "cavernas" interiores. Los moldes usados fueron del tipo que aparece en la figura 3.

El método 2) sólo ofreció dificultades manuales que se salvaron con facilidad.

Las formas geométricas utilizadas fueron cubos en todos los casos.

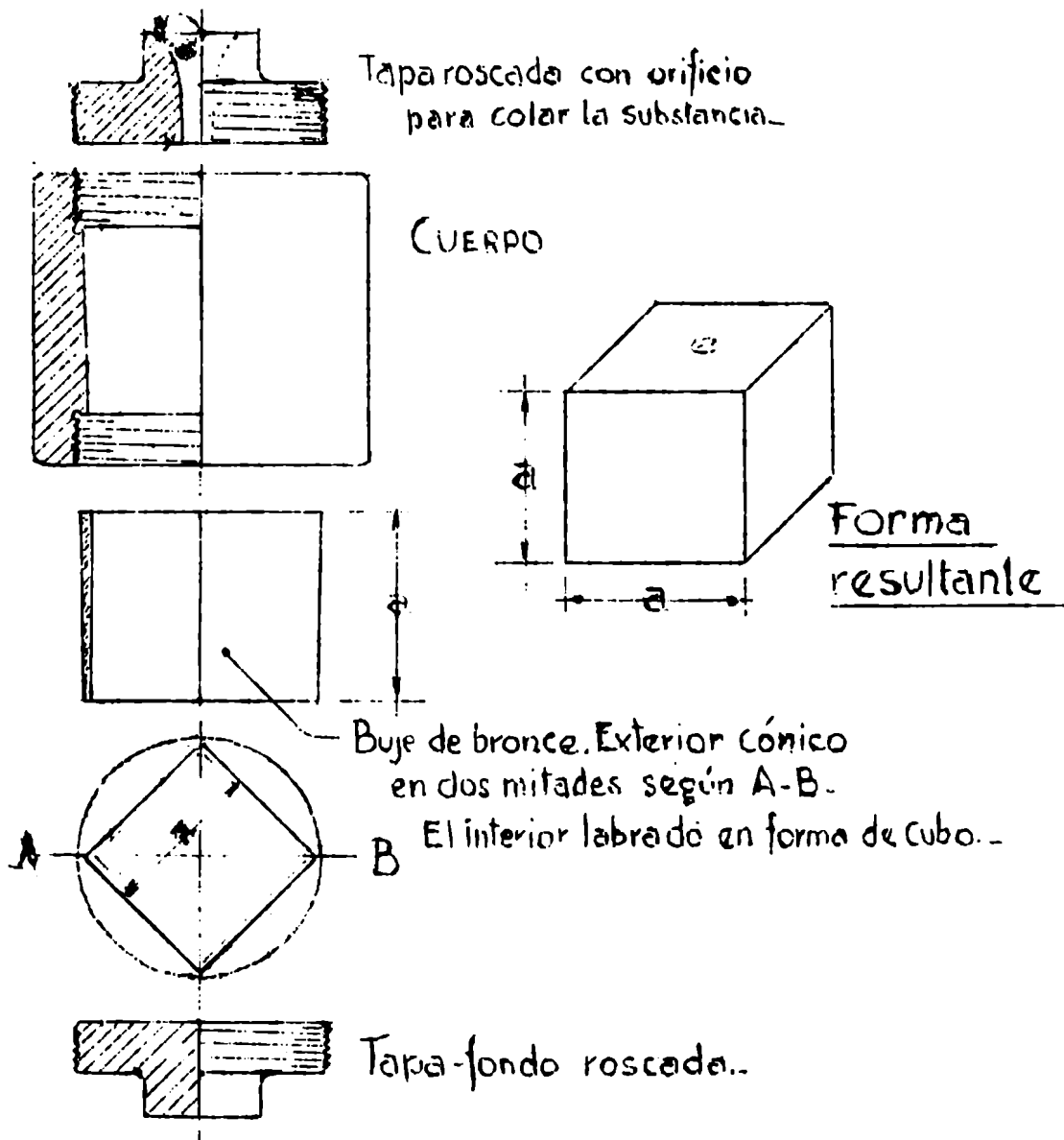


Figura 3

c) Agua utilizada.- Las experiencias previas demostraron que en las condiciones en que se trabajaba era indiferente utilizar agua destilada o agua corriente y en la casi totalidad de las experiencias se utilizó ésta última, pues los resultados de los ensayos de comparación fueron concordantes dentro de los errores propios del método.

f) Drogas utilizadas.- Los ensayos preliminares permitieron comparar resultados obtenidos utilizando drogas "pro analysi" y drogas "puras". No se hallaron diferencias, por lo tanto se emplearon siempre drogas "puras".

g) Cestilla.- Se utilizó una cestilla muy liviana de alambre de 0,1 mm de diámetro, pues una cestilla pesada hubiera hecho necesaria la adición de un contrapeso a la balanza con lo cual se produciría una dis-

minución de la sensibilidad de ésta, que pertenece al tipo de balanzas cuya sensibilidad disminuye mucho con la carga. Como la cestilla debe ser inalterable en las condiciones de trabajo se empleó en su construcción alambre de "nicrom".

h) Medición de los  $\Delta t$ . - Se empleó un cronómetro común a escape ("top watch") que permitió determinar los instantes de equilibrio de la balanza de Westphal utilizada.

Condiciones en que se realizaron las experiencias. - Los volúmenes de los cuerpos de soluto empleados son tales que aún disueltos enteramente en el volumen total de líquido la variación de la concentración no hubiera sido apreciable. Las masas disueltas en las experiencias no sobrepasaban nunca los 2 g y los volúmenes de líquido utilizado no fueron inferiores a los 500 ml, por lo tanto, las variaciones de concentraciones no llegaron nunca al 0,4% razón por la cual se puede afirmar que las experiencias se realizaron, cada una de ellas, a concentración constante.

Si consideramos el caso de un cubo cuya masa inicial es 15g y cuya superficie inicial es  $O_0$ , si suponemos que durante la experiencia la variación de la masa es de 2g, la variación de superficie  $\Delta O$  será tal que se verifique:

$$\frac{\Delta O}{O_0} = \sqrt[3]{\left(\frac{2}{15}\right)^2}$$

siendo  $\Delta O/O_0$  la variación de superficie por unidad de superficie inicial. Ese valor es de 0,25 aproximadamente, vale decir, que durante las experiencias la superficie disminuye en una cuarta parte del valor inicial. Este razonamiento es válido en el caso en que el cuerpo conserve durante su disolución parcial la forma inicial y se tengan cuerpos sucesivamente semejantes. Ensayos realizados para verificar esta cuestión probaron que dentro de  $\left| \frac{\Delta v_m}{v_{m_0}} \right| \leq 2/15$  no hay variaciones apreciables de  $v_m$  debido a las variaciones de  $O$ .

Hemos tomado en consideración la velocidad de disolución en el intervalo de tiempo durante el cual la variación de superficie no tiene



influencia sobre el valor de aquélla. De modo que las velocidades se-  
rán en cada caso medidas a concentración del líquido acuoso y super-  
ficie de la interfase constantes.

Ejecución de las medidas y cálculo de la velocidad de disolución.-

Una vez pesado el cuerpo a utilizar se lo colocaba en la cestilla y en el instante cero (cuando se sumergía la cestilla con el cuerpo) se ponía en marcha el cronómetro. Inmediatamente se equilibraba la balanza lo cual se conseguía hacer rápidamente pues por un ensayo previo se sabía muy aproximadamente cuántas pesas y dónde debían agregarse al brazo para conseguir el equilibrio. El platillo auxiliar PA que contenía municiones hacía innecesario el agregado de muchas pesas, lo cual resultaría molesto para el manejo ulterior del aparato. En realidad se agregaban pesas en ligero exceso de modo que el instante  $t_1$  era el instante en que se conseguía el primer equilibrio. Antes de sumergir el cuerpo se ponía en funcionamiento el mecanismo de circulación de solvente. Una vez obtenido el primer equilibrio se corría la pesa conveniente, generalmente la de 1g o la de 0,5g, un lugar o dos hacia el extremo del brazo con lo cual la balanza se desequilibraba y se determinaba el instante  $t_2$  en el cual se obtenía nuevamente el equilibrio y así sucesivamente. Los  $\Delta t$  se obtienen haciendo las diferencias  $t_i - t_{i-1}$  donde  $i$  representa el número de orden de un dado equilibrio. Los  $\Delta m$  se calculaban por medio de la fórmula 23. Gráficamente se representaba, entonces,  $m_0 - W/10(N - N_0)$  en función de  $t$ . Los valores representados realmente eran  $-W/10(N - N_0)$  pero la extrapolación hasta  $t=0$  dió la ordenada correspondiente a  $m_0$ . De modo que el gráfico resulta ser  $m_0 - W/10(N - N_0)$  en función de  $t$ . Dicha extrapolación no era necesaria pues la  $v_m$  era directamente la pendiente de la curva multiplicada por  $\frac{\delta}{\delta - d}$  (ver página 20). Una vez obtenida  $v_m$  se pueden calcular otras magnitudes que presentan interés.

En la figura 4 se reproducen algunos de los gráficos obtenidos y utilizados para el cálculo, gráficos que son representativos de todos los restantes.

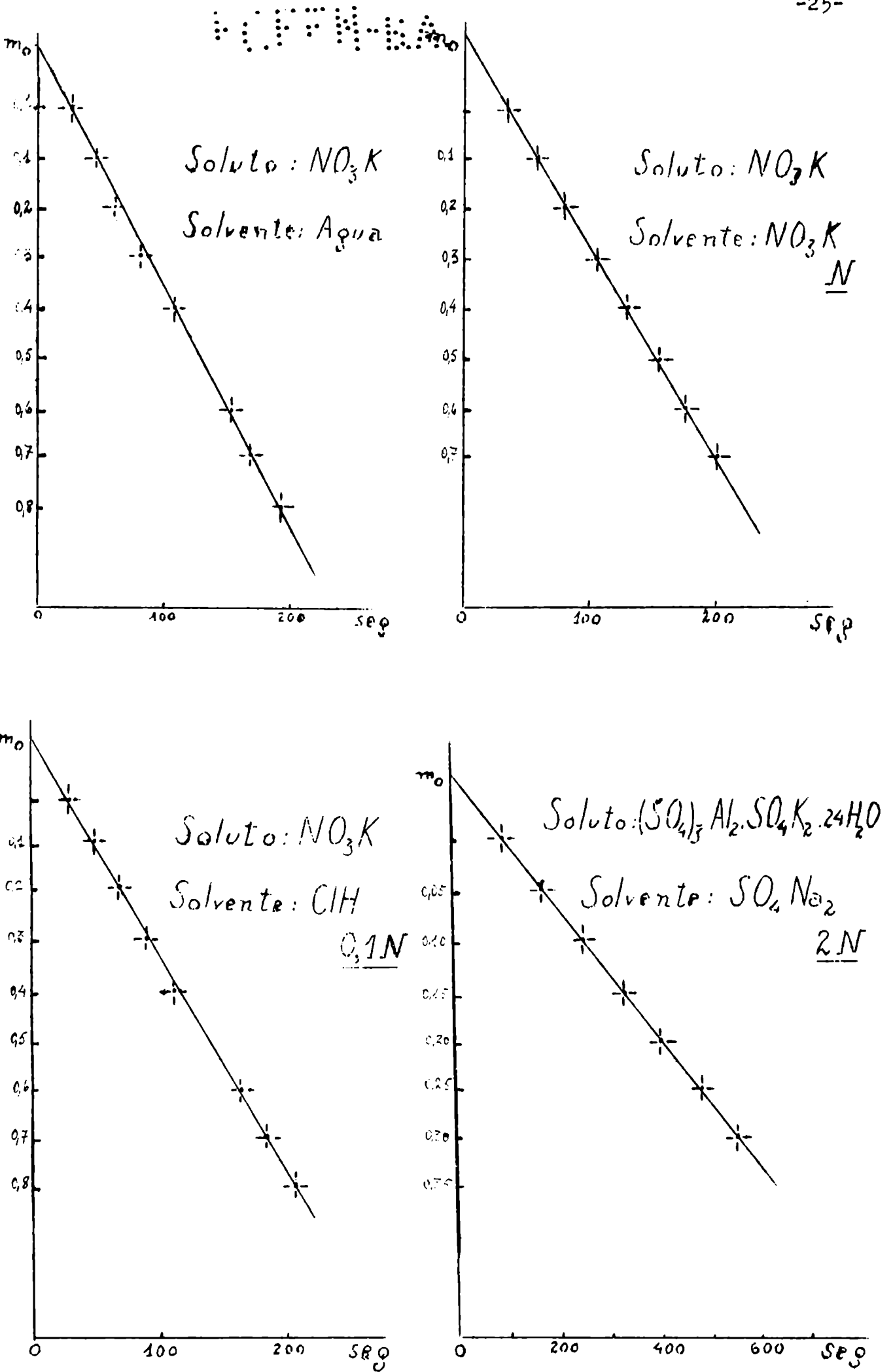


Figura 4

Ensayos previos.- Antes de realizar mediciones definitivas se hicieron ensayos preliminares con el objeto de determinar la influencia de algunos factores.

En primer lugar se determinó la "reproducibilidad" de los datos obtenidos. A tal fin, fijando las condiciones: temperatura, solvente, soluto, forma y masa inicial y circulación de solvente, se determinó  $v_m$ . Los datos aparecen en la tabla adjunta

TABLA I  
Temperatura: 25°C

Solvente	Soluto	$m_0$	Forma	$v_m$ g/seg
Agua	NO <sub>3</sub> K	15,117 g	cubo	0,0105
Agua	NO <sub>3</sub> K	14,941 g	cubo	0,0107
Agua	NO <sub>3</sub> K	15,115 g	cilindro	0,0108
Agua	NO <sub>3</sub> K	14,987 g	esfera	0,0106

Como se ve la reproducibilidad es buena. Variando la velocidad de circulación de solvente no se encontraron diferencias apreciables en los resultados.

Se consideró luego la influencia del uso de agua corriente en lugar de agua destilada. Los resultados son los siguientes:

TABLA II  
Temperatura: 25°C

Soluto	$m_0$	Forma	Solvente	
			Agua destil. $v_m$ g/seg	Agua corr. $v_m$ g/seg
NO <sub>3</sub> K	15,146 g	cubo	0,0100	0,0101
NO <sub>3</sub> K	15,062 g	cilindro	0,0110	0,0107
NO <sub>3</sub> K	18,332 g	esfera	0,0100	0,0098
(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> K <sub>2</sub> ·24H <sub>2</sub> O	13,048 g	cubo	0,0016	0,0016
"	13,054 g	cubo	0,0016	0,0016

No hay influencia apreciable.

También se compararon resultados obtenidos utilizando drogas "pro analysi" y drogas "puras" y en ningún caso se encontraron diferencias apreciables, por lo cual se emplearon drogas "puras".

A.- VARIACION DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION  
CON LA REACCION DEL MEDIO

En la literatura respectiva no hemos encontrado ninguna referencia a este aspecto de la cuestión. Hemos realizado mediciones con los solutos  $\text{NO}_3\text{K}$  y alumbre común utilizando  $\text{ClH}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  para obtener medios acuosos ácidos o  $\text{NaOH}$  para medios alcalinos. No hicimos la determinación de  $v_m$  para el alumbre en medio alcalino pues el aluminio del mismo hubiese precipitado al estado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y no hubiésemos podido medir la  $v_m$  que deseábamos.

Los cuerpos utilizados eran cubos en todos los casos, obtenidos por vaciado en molde en el caso del  $\text{NO}_3\text{K}$  y por "tallado" y "pulido" en el caso del alumbre.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla III.

TABLA III

Variación de la velocidad de disolución con la  
reacción del medio

Soluto:  $\text{NO}_3\text{K}$  ;  $t: 25^\circ\text{C}$  ; forma del cuerpo: cubo ;  $m_0^{(*)}$ : 15,0504g

Solución utilizada como solvente	$v_m$ g/seg
Agua	0,0110
ClH    0,1 N	0,0096
"        N	0,0084
$\text{SO}_4\text{H}_2$ 0,1 N	0,0100
"        N	0,0110
NaOH    0,1 N	0,0100
"        N	0,0100

(\*) Promedio de valores próximos entre sí.

TABLA III (Continuación)

Soluto:  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ;  $t: 25^\circ\text{C}$ ; forma; cubo;  $m_0^{(*)}$ ; 15,3605g

Agua	0,0018
ClH 0,1 N	0,0016
" N	0,0020
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,1 N	0,0019
" N	0,0028

(\*) Promedio de valores próximos entre sí.

Conclusión.- La velocidad de disolución del  $\text{NO}_3\text{K}$  no es prácticamente afectada por la variación de la reacción del medio; en cambio la velocidad de disolución del alumbre aumenta notablemente por adición de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . El efecto del ClH es menos visible pues las diferencias observadas no permiten sacar ninguna conclusión. Es probable que el efecto observado en el caso del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  se deba a la acción combinada de dos causas: ión común y reacción ácida del medio frente al hecho de ser el alumbre una sustancia cuya hidrólisis produce una reacción ácida del medio acuoso. De ser esto así tendríamos una influencia aparentemente contraria a la que se podría esperar de lo que sabemos respecto de la influencia del ión común en el equilibrio de disolución.

B) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE SOLUTO  
SOBRE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION

Dado que nuestras mediciones se realizaron en condiciones tales que se las puede considerar a concentración constante el estudio de la influencia de la concentración de soluto sobre la velocidad de disolución se puede estudiar fácilmente utilizando como solvente, en vez de agua, soluciones del soluto de concentraciones iniciales (y prácticamente constantes) conocidas preparadas al efecto.

De este modo se han obtenido los resultados que se consignan en la tabla que va a continuación.

TABLA IV  
Variación de la velocidad de disolución  
con la concentración

Soluto: NO<sub>3</sub>K

Concentración	$v_m \text{ g/seg} = \frac{\Delta m}{\Delta t}$
0,4 N	0,0077
0,8 N	0,0069
1,0 N	0,0064
1,2 N	0,0057
1,6 N	0,0045
2,0 N	0,0037

Con esta tabla construimos el gráfico que aparece en la figura 5.

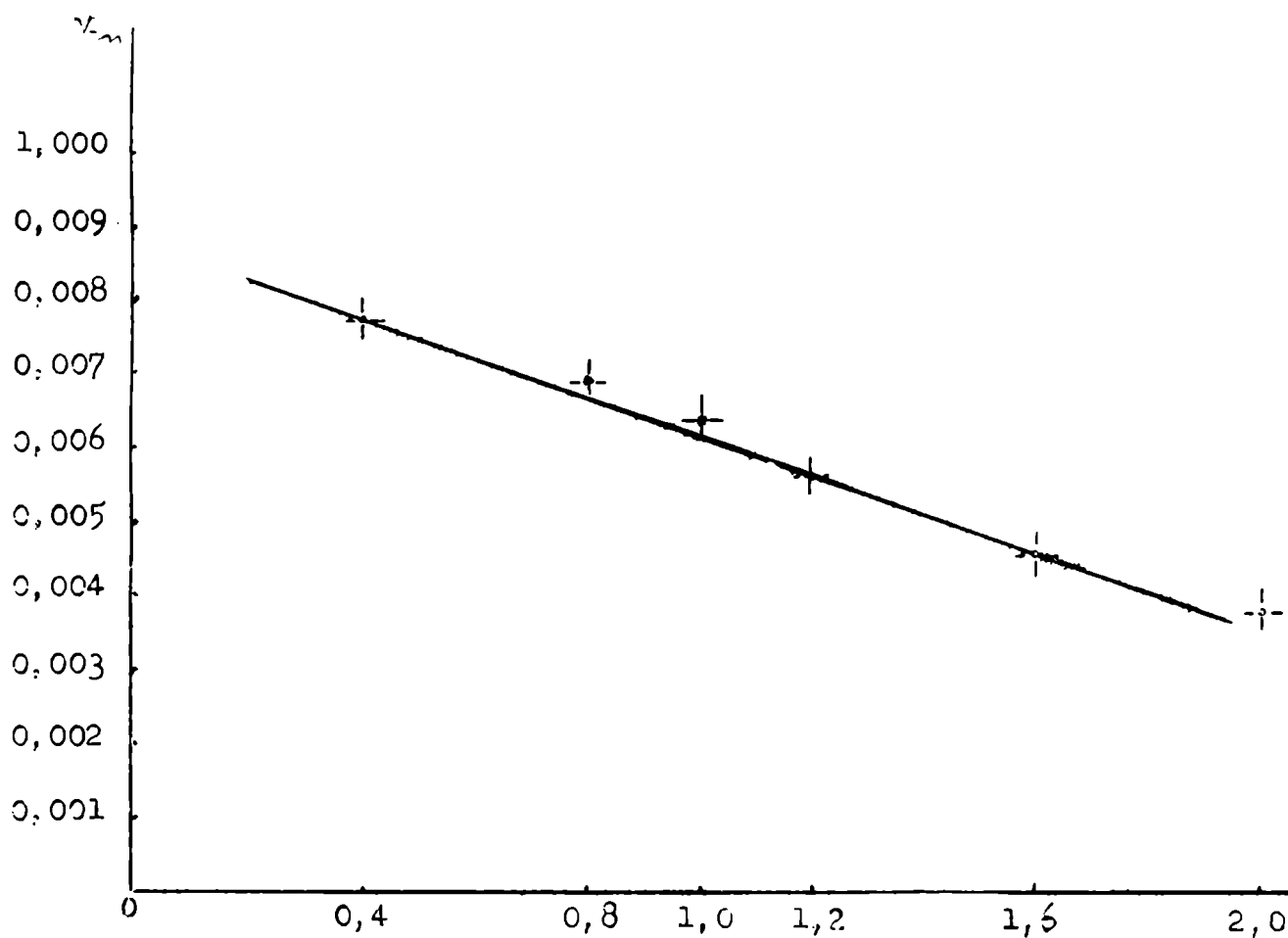


Figura 5

Como era de suponer en las condiciones de nuestra medición, la velocidad de disolución resulta proporcional a la concentración con una constante de proporcionalidad negativa.

C) INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL LIQUIDO  
SOBRE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION

Utilizando líquidos acuosos de composición variada, determinamos velocidades de disolución de  $\text{NO}_3\text{K}$  y  $(\text{SO}_4)_4\text{Al}_2\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Como ya lo hemos dicho en repetidas ocasiones las velocidades en cuestión pueden considerarse a composición constante del solvente.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla V que va a continuación.

TABLA V

Influencia de la composición del líquido sobre la  
velocidad de disolución

Soluto:  $\text{NO}_3\text{K}$

Composición del solvente	$v_m = \frac{\Delta m}{\Delta t}$
$\text{SO}_4\text{Na}_2$ N	0,0095
" 2N	0,0088
" 5N	0,0035
$(\text{SO}_4)_4\text{Al}_2\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 0,5N	0,0118
" sat.	0,0109
$(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ N	0,0117
" 2N	0,0108
" 5N	0,0097

Soluto:  $(\text{SO}_4)_4\text{Al}_2\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

0	0,0018
$(\text{SO}_4)_4\text{Al}_2\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 0,5N	0,00052
$\text{SO}_4\text{Na}_2$ N	0,0014
" 2N	0,0017
" 5N	0,0010

Aun cuando se puede afirmar que, en general, la velocidad disminuye al aumentar la concentración de las soluciones utilizadas como solventes (con la excepción del caso del alumbre en soluciones de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  en el cual hay un máximo) los resultados obtenidos no permiten obtener ninguna conclusión de carácter cuantitativo.

#### RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES,

En el presente trabajo se describe un método nuevo, distinto de los conocidos, para medir velocidades de disolución de solutos sólidos en solventes líquidos. El método ha resultado ser de fácil realización, de reproducibilidad y precisión suficientes para mediciones habituales.

Con el método mencionado se han estudiado a) la influencia de la reacción del medio, b) la influencia de la concentración de soluto y c) la influencia de la composición del líquido sobre la velocidad de disolución.

a) Los resultados de nuestras mediciones conducen a la conclusión de que la velocidad de disolución del  $\text{NO}_3\text{K}$  no es influida prácticamente por la reacción del medio mientras que la del alumbre aumenta al aumentar la acidez del medio.

b) Este grupo de mediciones conduce a la conclusión de que, en las condiciones de nuestras experiencias la velocidad de disolución disminuye proporcionalmente a la concentración.

c) El resultado cualitativo de esta serie de mediciones es que la velocidad de disolución muestra una tendencia a disminuir al aumentar la concentración de solutos extraños en el medio solvente; pero no se puede obtener, con dichas mediciones, ninguna conclusión de carácter cuantitativo.

*Eduardo Gómez*



P O N T I F I C I A  
BIBLIOTECA  
BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Chem. Ed. 15, 187 (1938)
- (2) Z. physik. Chem. 23, 689 (1897)
- (3) Z. physik. Chem. 61, 385 (1908); 67, 470 (1909)
- (4) Z. physik. Chem. 66, 448 (1909)
- (5) W. Ostwald. Klassiker der Exakt. Wiss. No. 104
- (6) Z. physik. Chem. 2, 13 (1888)
- (7) Z. physik. Chem. 35, 283 (1900)
- (8) Ind. Eng. Chem. 25, 1196 (1933)
- (9) Ind. Eng. Chem. 33, 453 (1941)
- (10) Ind. Eng. Chem. 23, 923 (1931)
- (11) Z. physik. Chem. 79, 71 (1912)
- (12) H. Freundlich, Kapillarchemie. Tomo I, ed. 1930
- (13) J. Chim. phys. 10, 633 (1912)
- (14) Lehrbuch der physikalischen Chemie. Tomo V, ed. 1937
- (15) Ann. d. Phys. (5) 21, 457 (1934)
- (16) Z. physik. Chem. 119, 277 (1926)
- (17) Univ. état Kiev, Bull. Sci., Rec. chim. No. 4 155 (1939) (cita encontrada en C. A. año 1941, pág. 1296<sup>5</sup> )