

Tesis de Posgrado

Cinética y mecanismo de la cloración de ácido esteárico con peróxido de benzoilo como iniciador

Massaldi, Hugo Alberto

1970

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

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

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

Cita tipo APA:

Massaldi, Hugo Alberto. (1970). Cinética y mecanismo de la cloración de ácido esteárico con peróxido de benzoilo como iniciador. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1352_Massaldi.pdf

Cita tipo Chicago:

Massaldi, Hugo Alberto. "Cinética y mecanismo de la cloración de ácido esteárico con peróxido de benzoilo como iniciador". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1970.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1352_Massaldi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

" CINETICA Y MECANISMO DE LA CLORACION DE ACIDO ESTEARICO
CON PEROXIDO DE BENZOILO COMO INICIADOR "

Hugo Alberto Massaldi

Resumen de Tesis presentada para optar al título de

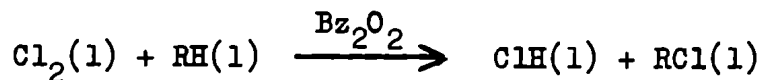
DOCTOR EN QUIMICA
(Orientación Química Industrial)

Director de Tesis ante la Facultad: Dr. M. Trabucchi

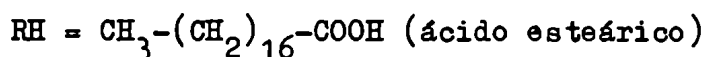
Febrero de 1970

1352
R.
ej. 4

Se determinó la cinética de la cloración de ácido esteárico en fase líquida, solvente tetracloruro de carbono, utilizando peróxido de benzoflona como iniciador, en ausencia de luz. La reacción procede a través de un mecanismo en cadena de radicales libres pero puede ser representada globalmente en la siguiente forma:



donde



Se trabajó en sistema batch, introduciendo tubos cargados con mezcla de reacción en un baño termostático y analizando el contenido de cloro de los mismos a diferentes tiempos, para lo cual se utilizó la reacción de desplazamiento por yodo y posterior determinación de éste por yodometría.

El rango de variables explorado fué el siguiente:

$C_{\text{Bz}_2\text{O}_2}^{\circ}$	(mol/lit)	0,00329 - 0,0395
C_{RH}°	"	0,00655 - 0,1310
$C_{\text{Cl}_2}^{\circ}$	"	0,0334 - 0,2935
T	(°C)	40 - 70

La velocidad de reacción se calculó aplicando el método diferencial, obteniéndose curvas r vs. x_c , a partir de las cuales se determinó la velocidad inicial de reacción por extrapolación a conversión cero, que fué correlacionada posteriormente mediante la siguiente expresión empírica:

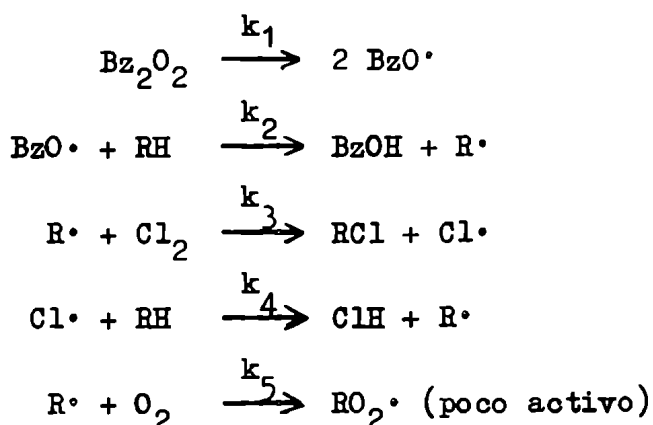
$$r' = k' (C_{\text{Bz}_2\text{O}_2})^{0,88} (C_{\text{Cl}_2})^{0,97} (C_{\text{RH}})^0 ; \quad E'_a = 32,1 \text{ Kcal/mol}$$

Un análisis del comportamiento de la reacción a conversiones 30 y 60 % permitió establecer que los órdenes de reacción se mantienen cons-

tantes -dentro de ciertos límites- al progresar la reacción. En cambio, se observó una variación definida de la constante de velocidad -referida a órdenes promedio para los tres niveles de conversión- que se tradujo en una aceleración relativa de la velocidad de reacción con respecto a lo esperado de acuerdo al comportamiento inicial de la misma.

Relacionado con este hecho, se encontró experimentalmente una fuerte evidencia en favor de la influencia del oxígeno como inhibidor de la reacción. La concentración de oxígeno en las mezclas de reacción -dada por su solubilidad en el solvente utilizado- se mantuvo constante en todas las corridas, dentro del error experimental, puesto que no se observaron alteraciones al determinar la reproducibilidad de resultados.

Una justificación teórica que corrobora estas afirmaciones, se estableció al postular el siguiente mecanismo de reacción en cadena, como el que mejor explica los resultados experimentales:



El mecanismo propuesto tiene en cuenta el efecto inhibidor del oxígeno, que actúa como cortador de cadenas. La expresión cinética global, deducida en la forma clásica, aplicando la aproximación de estado cuasi-estacionario a los intermediarios, es:

$$r = 2 k_1 \frac{k_3}{k_5} \frac{C_{\text{Bz}_2\text{O}_2} C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{O}_2}}$$

con una energía de activación aparente , $E_a = (33 \pm 1) \text{ Kcal/mol}$.

A partir de esa expresión cinética, se determinó teóricamente la curva concentración-tiempo adimensionales, demostrándose que, por lo menos parte del aumento relativo observado en la velocidad de reacción, se debió al consumo de oxígeno al progresar la misma.

Handwritten signature/initials

Handwritten signature

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

" CINETICA Y MECANISMO DE LA CLORACION DE ACIDO ESTEARICO
CON PEROXIDO DE BENZOILO COMO INICIADOR "

Hugo Alberto Massaldi

Tesis presentada para optar al título de

DOCTOR EN QUIMICA
(Orientación Química Industrial)

Director de Tesis ante la Facultad: Dr. M. Trabucchi

Febrero de 1970

1352
ej. 2

Agradezco al Dr. R. Zuccarelli la dirección del presente trabajo y al Dr. J. A. Maymó las valiosas sugerencias aportadas al mismo. Asimismo, agradezco a la Universidad Técnica del Estado (Santiago de Chile) el haberme otorgado todas las facilidades necesarias para su realización.

Hugo A. Massaldi

A mis padres

FE DE ERRATAS

<u>Página</u>	<u>Línea</u>	<u>Dice</u>	<u>Debe decir</u>
5	29	..., lo cual originaría, pero las mismas sólo tendrían lugar cuando se hu- bieran agotado las posicio- nes más favorecidas.
8	8	se midió	se siguió
11	21	figura 4	figura 5
29	5	forma exponencial	forma potencial
32	27, 28	(mol/lt)hr.	(mol/lt.hr)
33	1, 2	(mol/lt)hr.	(mol/lt.hr)
56	12, 21, 23	mm	mmHg
57	2, 4, 6, 10	mm	mmHg
Indice			Apéndice IV pág. 58

I N D I C E

sección	página
1.- Introducción	1
2.- Sistema de reacción	5
a) Características de la reacción	5
b) Condiciones de trabajo	6
3.- Procedimiento experimental	8
a) Mezcla de reacción	8
b) Corridas	9
c) Método analítico	9
d) Errores experimentales	9
4.- Cálculo de velocidades de reacción y parámetros cinéticos al origen	11
5.- Discusión de resultados	13
a) Análisis integral de los datos experimentales	13
b) Cálculo de los parámetros cinéticos a conversión 30 y 60 % ..	14
6.- Selección del mecanismo más probable	17
a) Pasos elementales propuestos en cada etapa	17
b) Mecanismo propuesto y expresión cinética teórica	20
c) Extensión al mecanismo propuesto. Modelo teórico más complejo.	23
7.- Comparación del perfil teórico concentración-tiempo con los datos experimentales	25
8.- Conclusiones	30
9.- Nomenclatura	32
10.- Bibliografía citada	34
Tablas	36
Figuras	45
Apéndice I	51
Apéndice II	54
Apéndice III	56

1.- INTRODUCCION

La reacción de cloración de hidrocarburos saturados(alcanos) ha sido utilizada en la Industria desde aproximadamente 1920 con los siguientes objetivos principales: a) Obtener materias primas intermediarias para la preparación de otras sustancias orgánicas; b) Obtener productos directamente aplicables industrialmente.

Los hidrocarburos saturados constituyen una familia de compuestos muy estables desde el punto de vista químico-orgánico; la introducción de un átomo de cloro en una molécula de este tipo le otorga mayor reactividad debido al punto de ataque favorable que representa la relativamente débil unión C-Cl respecto de la unión C-H (Energías de enlace: $D_{C-Cl} = 66,5$ Kcal/mol, $D_{C-H} = 87,3$ Kcal/mol)(15)), siendo ésta la razón por la cual esta reacción se utiliza con los fines indicados en el punto a), generalmente aplicada a los términos menores de la serie.

Dentro del punto b), una reacción de aplicación directa es la cloración de hidrocarburos saturados de alto peso molecular ($C_{25}-C_{37}$)-parafinas propiamente dichas- hasta un porcentaje de 40-45% de cloro en la molécula con el fin de obtener plastificantes de 2° orden. El ácido esteárico, ácido graso saturado de 18 átomos de carbono ($CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$), es muy similar a las parafinas desde el punto de vista químico estructural pues, si bien posee un grupo funcional carboxilo que le confiere propiedades físicas y químicas distintas, tiene una larga cadena de carbonos saturada susceptible de reaccionar análogamente a las parafinas frente a determinados reactivos.

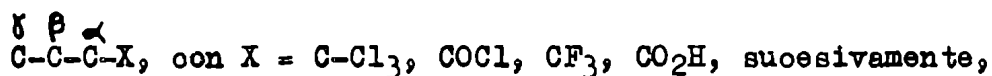
En particular, la cloración de ácido esteárico (o un éster del mismo) en condiciones apropiadas conduce a la obtención del mismo tipo de plastificantes que con las parafinas (11) con la ventaja que en muchos casos el ácido esteárico (o productos que lo contengan en alto porcentaje) constituye una materia prima más barata que las parafinas; entonces, el estudio de la cinética y mecanismo de esa reacción puede aportar información útil en la optimización del proceso mencionado.

De acuerdo a lo anterior, se puede considerar que la reacción tiene lugar entre cloro y un radical alquilo -R-H. El mecanismo de esta reacción se comenzó a investigar aproximadamente en 1930 por Pease y Walz (21) para la cloración térmica del metano; ellos plantean que en la literatura existente(en forma de patentes) se establece que hay reacción entre Cl_2 y CH_4 a 400 °C sin agentes de contacto pero no se han realizado estudios cinéticos hasta ese momento. Llevan a cabo la reacción a 250 °C comprobando que con exceso de cloro se produce explosión y que el O_2 como impureza inhibe la reacción fuertemente. Como consecuencia de ambos hechos postulan que el mecanismo de reacción es en cadena de radicales libres y plantean dos mecanismos posibles, uno con radical $H\cdot$ como intermediario, otro con

radical $\text{CH}_3\cdot$. Brown, Kharasch y Chao (7) en 1940 encontraron evidencia en favor de este último mecanismo pues al clorar 1Cl-2Me-butano ópticamente activo se produjo racemización, indicando que se formó el radical libre $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ en una etapa intermedia.

CH_3 Otro antecedente en favor de un mecanismo en cadena de radicales libres fué aportado por Vaughan y Rust (27), quienes comprobaron que el agregado de pequeñas cantidades de tetraetil-plomo -del cual ya se sabía por los experimentos de Paneth que producía radicales libres etilo al ser calentado- acelera muchísimo las cloraciones, tanto en fase líquida como gaseosa.

La cloración fotoquímica de ácidos alifáticos ha sido estudiada con objetivos de rendimiento por Bruylants y colaboradores (8,9) quienes observaron, a través de la distribución de productos, una marcada desactivación sobre el carbono α al carboxilo y en cambio una activación relativa del carbono β , que disminuye en los subsiguientes. Estas observaciones concuerdan perfectamente con las señaladas por Ash y Brown (1) para una serie de compuestos del tipo:



en los cuales también se presenta una notoria desactivación sobre el carbono α para sustituciones posteriores con Cl_2 .

La formación de radicales libres tiene lugar generalmente por ruptura homolítica de una unión covalente de tal forma que los productos poseen uno o más electrones no apareados constituyendo este hecho la característica principal de un radical libre. Debido a la existencia de electrones no apareados, los radicales libres son muy inestables respecto de la molécula que los originó, y por lo tanto se debe suministrar energía a esa molécula para romper la unión covalente (la más débil si hay más de una).

Existen dos formas principales de suministrar energía a una molécula: una es entregándole calor, la otra es someter a la molécula a una radiación electromagnética apropiada para que pueda ser absorbida. La radiación puede ser de diferentes tipos: ultravioleta, visible, rayos X, rayos gamma, pero generalmente se prefiere la radiación luminosa pues resultan reacciones más selectivas (23).

La temperatura requerida para la ruptura térmica depende de la estabilidad de la unión a romper por lo cual es muy frecuente introducir, en el sistema de reacción, sustancias que poseen uniones covalentes relativamente más débiles que las de los reactivos principales, originando así radicales libres a temperaturas más bajas. Una vez producidos, los radicales son capaces de reaccionar con las moléculas de los reactivos principales prosiguiendo así la cadena.

Esas sustancias, agregadas ex-profeso al sistema de reacción, se denominan iniciadores (a veces mal llamados catalizadores, pues en parte se

consumen durante la reacción, son generalmente peróxidos orgánicos (de terbutilo, de benzofilo, de laurilo) o diazocompuestos, que poseen uniones -C-O- y -N=N- respectivamente muy débiles. Kharasch y Brown (19) utilizaron por primera vez iniciadores químicos en cloraciones con cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2) encontrando que éste produce átomos de Cl^\bullet en presencia de peróxidos orgánicos y así cloraron parafinas, cadenas laterales de aromáticos, ácidos alifáticos, etc., en la oscuridad, más rápida y convenientemente que con Cl_2 y luz. Asimismo, afirman que el más conveniente de los peróxidos utilizados es el peróxido de benzofilo. Kharasch y Berckman (18) también estudiaron en 1941 el efecto de los peróxidos orgánicos en la cloración de hidrocarburos; observaron que la cloración de ciclohexano, heptano y cloruro de butilo procede lentamente a 0°C , en ausencia de luz, pero en presencia de 1% de ascaridol la reacción se acelera notablemente en la oscuridad.

En un mecanismo de reacción en cadena pueden distinguirse tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Iniciación es la etapa en la cual se generan los radicales por alguna de las formas ya indicadas. Propagación: es la etapa principal, en la cual los radicales generados reaccionan con los reactivos para dar productos y nuevos radicales, que reinician el ciclo de reacción. Los radicales que se consumen y regeneran durante esta etapa se denominan transportadores de cadena o "carriers". Terminación: en esta etapa se destruye por lo menos uno de los "carriers", ya sea por reacción con otro radical (puede ser el mismo) o con alguna sustancia captadora de radicales (inhibidor), para dar productos inactivos.

Aparentemente, una reacción que tiene lugar mediante tantas etapas debería dar lugar a una expresión muy compleja para la velocidad de reacción global, sin embargo, se encuentra^a menudo que esta expresión es relativamente simple. Esto se explica si se considera que, en la mayoría de las reacciones de este tipo, la velocidad de la reacción de propagación es mucho mayor que la de las otras etapas de tal suerte que los subproductos que resultan de estas etapas son despreciables frente a los principales, originados en la etapa de propagación, y entonces, la reacción puede representarse globalmente mediante una única ecuación estequiométrica. Por otra parte, la forma final de la velocidad de reacción global está determinada principalmente por la cinética de las etapas de iniciación y terminación (4).

Para poder determinar teóricamente la forma de la velocidad de reacción global a partir de una secuencia de pasos elementales es necesario poseer alguna información o criterio físico para poder descartar algunos de los mismos, por ejemplo, por conocimiento de relaciones de constantes de velocidad o energías de activación. Aún así, sería muy difícil resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que resulta para todas las especies químicas que intervienen en la reacción si no se aplicara la aproximación de estado cuasi-estacionario, que establece que, la variación de concentración de los intermediarios activos (en este caso radicales libres) con el tiempo es despreciable comparada con la velocidad de consumo de reactivos o aparición de

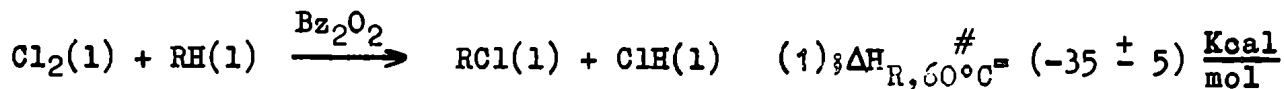
productos, para lo cual se requiere que los intermediarios estén presentes en concentraciones muy bajas, cosa que es cierta en este caso dada la gran reactividad de los radicales libres.

Esta aproximación fué introducida por primera vez por Bodenstein (3) en 1924; como consecuencia de la misma surge que las velocidades de las etapas de iniciación y terminación deben ser iguales pues de otra forma las concentraciones de los intermediarios dependerían del tiempo. De esa igualdad se pueden despejar (o eliminar) las concentraciones desconocidas de los intermediarios que, reemplazadas en uno de los pasos de propagación conducen a la obtención de la expresión para la velocidad de reacción global.

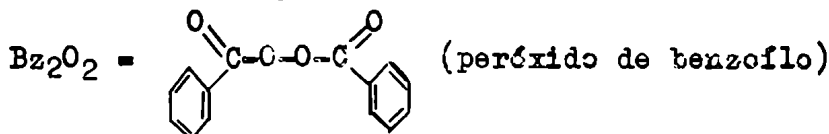
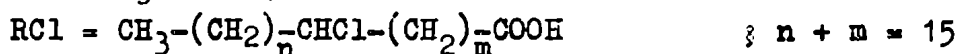
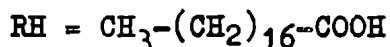
2.- SISTEMA DE REACCION

a) Características de la reacción:

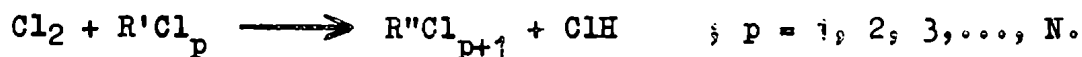
La reacción estudiada se llevó a cabo en solución, en ausencia de luz y utilizando como solvente tetracloruro de carbono anhidro. La estequiometría de la misma es la siguiente:



donde:



Los productos indicados son los principales que pueden esperarse en los instantes iniciales de la reacción entre cloro y ácido esteárico en sistema batch. A medida que progresa la misma, deben producirse en proporción creciente reacciones entre el cloro y los ácidos cloroesteáricos formados, es decir,



Por tratarse estas reacciones de sustituciones homolíticas de H por Cl al igual que en la reacción original, es razonable suponer que transcurren a través del mismo mecanismo, y por lo tanto, deberían dar lugar al mismo tipo de expresión cinética que aquella, siempre que N esté acotado de tal forma que los átomos de Cl entrantes lo hagan sobre carbonos relativamente alejados entre sí para que no se produzcan efectos inductivos y/o estéricos apreciables que puedan modificar el mecanismo de la reacción.

Por ejemplo, se ha probado (19) que la presencia de un sustituyente Cl en un determinado carbono de un hidrocarburo produce un fuerte efecto desactivante para la entrada de otro átomo de Cl sobre el mismo carbono; este efecto decae progresivamente sobre los carbonos más alejados del sustituido. Por lo mismo, es muy factible que las constantes de velocidad específica para estas reacciones sean distintas que la reacción original, lo cual originaría una variación de la constante de velocidad global en el tiempo.

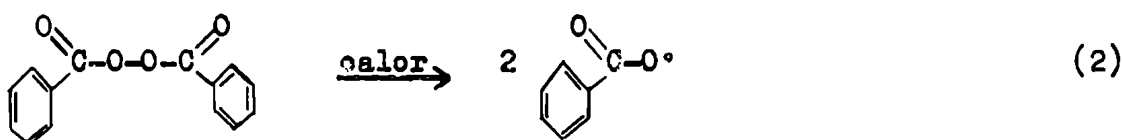
Ahora bien, en un resumen acerca de cloración de hidrocarburos, Nebrasova (20) estableció para los primeros términos de la serie que, a mayor peso molecular del hidrocarburo, menor selectividad en la reacción y que una relación hidrocarburo/Cl₂ alta favorece la formación de derivados monoclorados, como era de esperar. En el presente trabajo, casi todas las experiencias se realizaron de acuerdo con esta condición puesto que, por ejemplo en las corri-

Estimado en Apéndice II

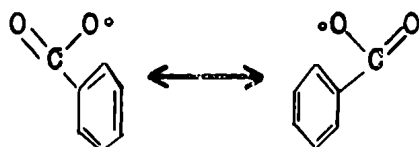
das con concentraciones aproximadamente estequiométricas de los reactivos, el ácido esteárico tiene mucho mayor número de "carbonos disponibles" por mol que los primeros hidrocarburos de la serie, luego, es de esperar que la distribución de sustituyentes Cl en el ácido clorado sea bastante espaciada, como para que no se produzcan interacciones .

En base a estas consideraciones se postuló que la reacción se produce entre el cloro y un sustrato RH, sin distinguir si en R- hay sustituyentes clorados y/o en qué posición se encuentran.

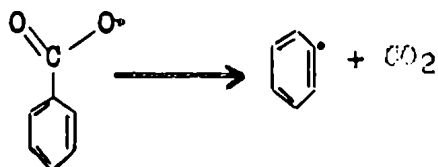
El iniciador utilizado fué peróxido de benzofl. Se prefirió trabajar con un iniciador químico en vez de iniciar la reacción fotoquímicamente por razones de selectividad y simpleza en el control del sistema. La reacción de ruptura térmica es la siguiente:



El clivaje se ve favorecido no sólo porque se rompe una unión -O-O- relativamente débil sino también porque el producto formado se estabiliza por resonancia(5):



Por otra parte, cuando se eleva la temperatura se ha observado que las soluciones de peróxido liberan CO₂ debido a(25):



En el presente trabajo no se trató de establecer si efectivamente se produce esta reacción pues cualquiera sea el radical formado no afecta el resto del mecanismo. Se designó al radical peróxido formado como BzO• .

b) Condiciones de trabajo:

Se decidió estudiar la reacción en solución debido a que ^{de} esta forma se podía trabajar a distintas temperaturas, no limitadas por el punto de fusión del ácido esteárico y por otra parte, el solvente constituía el 3er. componente, necesario para poder variar independientemente las concentraciones de los reactivos. Como solvente se utilizó tetracloruro de carbono; el criterio para su elección se basó en las siguientes premisas:

1) No debía reaccionar con los reactivos, es decir, debía ser totalmente inerte.

2) Debía tratarse de un solvente poco polar para favorecer la reacción homolítica; los solventes polares catalizan apreciablemente las rupturas heterolíticas, que proceden por distinto mecanismo.

3) Debía permitir un rango de solubilidad de los reactivos suficiente como para poder estudiar el efecto de la variación de concentración inicial

de los mismos.

La condición más restrictiva fué, sin lugar a dudas, la 1), pues fué imposible encontrar otro solvente que no se clorara en las condiciones de trabajo.

Luego de algunas experiencias previas se fijó la temperatura en 60 °C para la mayoría de las corridas de acuerdo al siguiente criterio: cometer el mínimo error posible en los instantes inicial y final de la reacción pero llevar a cabo la misma en un intervalo de tiempo no muy grande. La temperatura indicada permitió realizar las diferentes corridas en intervalos de tiempo que variaron entre 2 y 24 hs. para una conversión de cloro de 80%.

Aunque se verificó que la luz natural no tenía influencia apreciable sobre la velocidad de reacción en las condiciones de trabajo, ésta se llevó a cabo en la oscuridad, con los tubos de reacción colocados en una gradilla circular sumergida dentro del baño termostático.

El rango de variables explorado fué el siguiente:

$C_{Bz_2O_2}^o$ (mol/lit): 0,00329 - 0,0395

C_{RH}^o (mol/lit): 0,00655 - 0,1310

$C_{Cl_2}^o$ (mol/lit): 0,0334 - 0,2935

T (°C) : 40 - 70

Reactivos utilizados:

Peróxido de Benzoflo

Acido esteárico

Cloro

Tetracloruro de Carbono

Hopking y Williams p.a.

Merck, extrapuro, p.f. 67-68 °C

Comercial, electrolítico, li-
cuado por enfriamiento, > 99,5%

Comercial, purificado por desti-
lación.

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La reacción se llevó a cabo en sistema batch, colocando simultáneamente varios tubos de reacción dentro de un baño termostático. Los tubos, que consistían de ampollas de vidrio Pyrex cerradas a la llama con la solución reaccionante en su interior, eran retirados del baño para su análisis a diferentes tiempos.

La variable utilizada para seguir la reacción fué la concentración de Cl_2 , determinada químicamente por el método descrito más adelante; paralelamente se midió la concentración de ClH (producto) y, aunque su determinación no pudo ser cuantitativa por razones inherentes al método mismo, se siguió su variación, verificándose que respondía a la tendencia esperada de acuerdo al consumo de Cl_2 .

a) Mezcla de reacciones

Se preparó una solución stock de Cl_2 mediante burbujeo de cloro gaseoso en tetracloruro de carbono hasta saturación a temperatura ambiente alcanzándose una concentración aproximada de 1,6 N oxidimétrico. Esta solución se mantuvo en un recipiente opaco a 0 °C durante todo el desarrollo del trabajo.

Por otra parte, antes de cada corrida se preparaba una solución de ácido esteárico y peróxido de benzofilo por pesada y disolución de ambos reactivos en tetracloruro de carbono, dentro de una ampolla de decantación de 500 ml. Finalmente se agregaba a ésta el volumen de solución stock de cloro necesario para obtener las concentraciones iniciales requeridas. La mezcla de reacción así preparada se descargaba inmediatamente en los tubos de reacción a razón de 20 ml. por tubo aproximadamente determinándose su masa por pesada.

En algunos ensayos preliminares, se había trabajado con la ampolla de decantación herméticamente cerrada, observándose que se producía una desorción paulatina del cloro disuelto al bajar el nivel de líquido en la descarga. Esto traía como consecuencia una gran diferencia de concentración inicial entre el primer y el último tubo cargado, del orden de 10 a 15%. Dado que este problema se originaba al producirse vacío en la recámara de aire, se comunicó la ampolla al aire a través de un capilar^a colocado en el tapón que permitía entrar aire al bajar el nivel, reduciendo consecuentemente a un mínimo la desorción de cloro de la solución. Asimismo, el vástag^a de descarga de la ampolla fué modificado de tal forma que el líquido descargara a poca distancia del fondo del tubo de reacción para minimizar la evaporación y desorción de cloro de la solución en el chorro descargado.

Los tubos de reacción tenían una capacidad aproximada de 25 ml.; su parte superior era estrangulada también con el objeto de evitar los problemas de desorción y/o evaporación ya mencionados. La figura 1 muestra la ampolla de decantación modificada y los tubos de reacción utilizados en el trabajo.

b) Corridas:

Los tubos de reacción, ya cargados y pesados, eran enfriados a 0 °C y cerrados a la llama. Se utilizaron 11 tubos para cada corrida numerados por orden de llenado, de los cuales el primero (N° 1), el último (N° 11) y uno intermedio (N° 6) eran separados del resto y analizados inmediatamente para determinar la concentración inicial de cloro. La diferencia entre el tubo N° 1 y el N° 11 nunca fué mayor que 2% por lo cual se estimó correcto tomar como concentración inicial el valor promedio para los tres tubos.

El resto de los tubos era precalentado hasta unos 30 °C (no se detectó reacción a esa temperatura) de tal forma que la diferencia de temperatura con el baño termostático en el instante inicial fuera menor y luego eran colocados dentro del baño, tomándose tiempo = 0 en ese instante; se utilizó un termostato Colora con agitación, precisión 0,02 °C.

Al retirar los tubos para su análisis se congelaba la reacción sumergiendo los mismos en un baño de hielo y agitándolos fuertemente unos segundos, con lo cual bajaba rápidamente la temperatura a valores por debajo de 40 °C, no detectándose reacción a esas temperaturas en el tiempo requerido para su análisis.

c) Método analítico:

La determinación de cloro se realizó químicamente utilizando la reacción de oxidación de I^- a I_2 por Cl_2 en medio neutro (o débilmente ácido). La reacción es instantánea y el I_2 producido se puede titular cuantitativamente por iodometría con $S_2O_3^{2-}$.

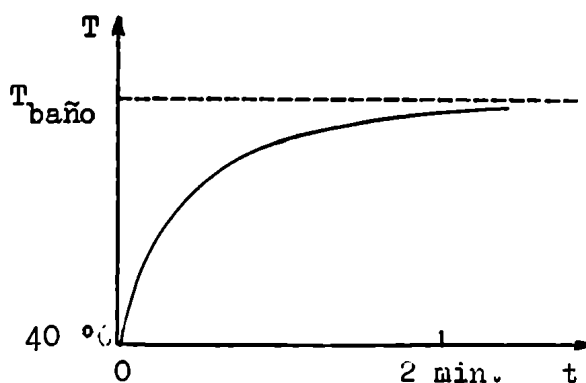
El método debía asegurar que no existieran escapes de cloro ni reacciones de éste con cualquier otra sustancia en la determinación. Para ello, se procedía de la siguiente manera: se cargaban 200 ml. de solución acuosa de IK al 10% en un frasco de boca ancha y paredes gruesas (800 ml. de capacidad) dentro del cual se introducía el tubo de reacción invertido y se rompía la punta contra el fondo. Puesto que el tetracloruro de carbono constituía la fase inferior, no había posibilidad de que escapara cloro y éste reaccionaba rápidamente con el I^- de la fase superior, que se iba colorando de rojo-púrpura por aparición del I_2 , el cual era titulado a continuación con $S_2O_3^{2-}$ y almidón. Poco antes del punto final se agitaba violentamente el frasco con el fin de romper totalmente el tubo y promover el pasaje del I_2 remanente de la fase inferior a la superior, luego se titulaba hasta el final.

d) Errores experimentales:

La concentración en cualquier tubo estuvo sujeta a dos tipos de errores: uno sistemático, debido a la precisión del método de análisis, el cual, trabajando con $S_2O_3^{2-}$ 0,1 N y gastando entre 5 y 30 ml. para una titulación dada fué del orden del 0,5 a 1%; el otro, un error de tipo accidental, debido a la ya mencionada desorción del cloro en la descarga de la ampolla y que originó una incer-

teza en las concentraciones iniciales nunca mayor que 3%. Otro error considerado fué la diferencia de temperatura entre los tubos y el baño en el instante inicial: dado que los tubos se encontraban a 40 °C al ser colocados en el baño y la temperatura de éste era 60 °C, debía transcurrir un cierto tiempo antes que los tubos alcanzaran esa temperatura. Este intervalo se determinó experimentalmente colocando una termocupla en forma diferencial entre el tubo de reacción y el baño termostático para medir $T = f(t)$, encontrándose que era de 2 min. para un punto sobre el eje del tubo de reacción.

Puesto que la gran mayoría de las corridas duraron entre 5 y 10 hs. y que, como se verá más adelante, la velocidad de reacción inicial fué calculada por extrapolación a conversión cero de curvas integrales r vs. x_c , puede considerarse que el error relativo originado por esa causa fué lo suficientemente pequeño como para no hacer necesaria una corrección de la temperatura real de los tubos, particularmente si se tiene en cuenta que el perfil temperatura-tiempo de los tubos, determinado experimentalmente, fué del tipo:



lo cual significa que en el instante inicial la temperatura crece muy rápidamente y por lo tanto, durante el lapso transiente, se produce reacción a una temperatura que, en promedio, es muy cercana a la del baño.

Con el objeto de determinar la reproducibilidad de las curvas experimentales C_{Cl_2} vs. t , cuatro de las corridas realizadas se efectuaron por duplicado, encontrándose que las curvas coincidían dentro de un 5% hasta conversiones del orden de 50%, lo cual es coherente con lo esperado de acuerdo al orden de magnitud de los errores experimentales mencionados.

4.- CALCULO DE VELOCIDADES DE REACCION Y PARAMETROS CINETICOS AL ORIGEN

De acuerdo a lo visto, para cada corrida se dispuso de datos de concentración de cloro y tiempo de reacción que, graficados, dieron lugar a curvas C_{Cl_2} vs. t . A partir de éstas, se obtuvieron gráficos C_{Cl_2} vs. x_C (conversión respecto del cloro).

Para calcular la velocidad de reacción se aplicó el método diferencial, para lo cual fué necesario diferenciar la curva C_{Cl_2} vs. t y evaluar $r = -dC_{Cl_2}/dt$. Con este objeto se probaron varias técnicas, resultando la aproximación por incrementos la más precisa, particularmente porque la curva experimental era muy suave, con poca variación en la primera derivada. De esta forma se determinó $r \equiv -\Delta C_{Cl_2}/\Delta t$ en función de x_C ; la figura 2 muestra curvas C_{Cl_2} vs. t y r vs. x_C para la corrida 3.

De estas curvas se pudo calcular la velocidad de reacción a cualquier conversión; en primer término se calculó la velocidad de reacción inicial, r_0 , por extrapolación a conversión cero con el objeto de estudiar la influencia de las concentraciones iniciales de los reactivos; los valores correspondientes se indican en la Tabla I.

A partir de esos datos y previamente al cálculo de los parámetros cinéticos se efectuó un análisis gráfico de la influencia de los reactivos, encontrándose que el ácido esteárico prácticamente no tiene incidencia en la velocidad de reacción, como puede observarse en la figura 4.

El orden de reacción correspondiente, dado por la pendiente de la recta en ese gráfico, es 0,09 y fué correlacionado como orden 0, dada la escasa significación práctica de aquél valor. El punto aislado que se observa en el gráfico corresponde a un valor de C_{RH}^0 20 veces menor que $C_{Cl_2}^0$ (corrida 10) y su alejamiento de la recta se debe probablemente a que, a tan bajas concentraciones de ácido en relación al cloro, se produce un cambio en el mecanismo de reacción, cosa que sucede con cualquier reacción de orden 0, al tender a cero la concentración del reactivo en cuestión.

Entonces, para el cálculo de los parámetros cinéticos se excluyeron, por las razones mencionadas, las corridas 10, 11, 12 y 13, planteándose el siguiente modelo de producto de potencias:

$$r' = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = k' (C_{Bz_2O_2})^{b_1} (C_{Cl_2})^{b_2}; \quad k' = A'_0 e^{-\frac{E'_a}{RT}} \quad (3)$$

Sobre este esquema se llevó a cabo una regresión múltiple a conversión 0%, con los datos de la Tabla I; la metodología de cálculo está explicada en el Apéndice I.

Los resultados se muestran en la Tabla IV, para conversión 0%; según éstos, la expresión para la velocidad inicial de reacción, de

acuerdo con la ecuación (3) es:

$$r' = k' \cdot (C_{\text{Bz}_2\text{O}_2})^{0,88} \cdot (C_{\text{Cl}_2})^{0,97} \quad (4)$$

con una energía de activación $E'_a = 32,1$ Kcal/mol.

La influencia de la concentración de los reactivos y el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción inicial está representada en las figuras 3 a 6, confeccionadas con los datos de las Tablas V, VI, VII, y VIII respectivamente.

Con el objeto de tener una medida de la dispersión de la correlación (4) se calculó la velocidad de reacción r' predicha por esa expresión para los valores de concentración de reactivos indicados en la Tabla I. Para ello, se evaluó previamente la constante de velocidad k' para cada corrida en la siguiente forma:

$$k'_{\text{T}} = \frac{r_0}{(C_{\text{Bz}_2\text{O}_2}^0)^{0,88} \cdot (C_{\text{Cl}_2}^0)^{0,97}} \quad (5)$$

obteniéndose los valores promedio indicados en la Tabla IX.

La figura 7 permite comparar los valores de r' con los de r_0 para las distintas corridas, observándose que los puntos se distribuyen uniformemente alrededor de la recta de 45° en gráfico log-log dado el muy amplio rango de variación de las velocidades de reacción. La Tabla IX muestra también los valores de r' vs. r_0 y desviación relativa para cada corrida, calculada según:

$$\text{D.R.} = \frac{r' - r_0}{r'}$$

El valor absoluto de la desviación relativa media porcentual correspondiente es

$$\overline{\text{D.R.}}\% = 7,43 \%$$

5.- DISCUSION DE RESULTADOS

a) Análisis integral de los datos experimentales

Con el objeto de investigar el comportamiento de la reacción en un rango integral de conversiones se trató de determinar si la expresión (4), encontrada para conversión 0%, podía explicar la forma de las curvas experimentales C_{Cl_2} vs. t. Para ello, se efectuaron las siguientes consideraciones:

La reacción de descomposición térmica del peróxido de benzofilo, (expresión (2)), en tetracloruro de C (14), es una reacción de primer orden con una energía de activación $E_{ai} = 30 \pm 0,3$ Kcal/mol y una constante de velocidad a 80°C, $k_i = 1,25 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$. Esta reacción constituye el primer paso en la etapa de iniciación de la reacción de cloración que se estudia; su velocidad es independiente de los pasos posteriores y tiene la siguiente expresión:

$$r_i = C_{Bz_2O_2}^0 \frac{dx_B}{dt} = k_i \cdot C_{Bz_2O_2} \quad (6)$$

que, integrada conduce a

$$\log \frac{1}{1-x_B} = \frac{k_i t}{2,3} \quad (7)$$

A partir de los datos mencionados se calculó k_i a las diferentes temperaturas de trabajo y se determinó la conversión de peróxido tomando como referencia el tiempo correspondiente a una conversión de cloro $x_C = 80\%$ para las corridas con más posibilidades de originar un alto consumo de peróxido. Los resultados se indican en la Tabla X. Se observa que según el resultado más crítico, para la corrida 1, la conversión de peróxido fue de 10,8% y que para la corrida 3, $x_B = 3,8\%$. Como todas las demás corridas a 60 °C fueron realizadas en menos de 9 hrs. para igual conversión de cloro se puede tomar como límite de consumo de peróxido un valor $x_B < 5 \%$. Se observa también que el efecto de la temperatura, como lo indican los cálculos correspondientes a las corridas 14 y 15, no modifica este límite.

Como consecuencia, desde un punto de vista práctico, puede establecerse que la concentración de peróxido permanece constante durante la reacción y entonces, a partir de la expresión (4), se puede escribir

$$r' = k'' \cdot (C_{Cl_2})^{0,97} \quad (8)$$

donde

$$k'' = k' \cdot (C_{Bz_2O_2}^0)^{0,88} \quad (10)$$

De acuerdo con lo anterior, la forma de las curvas experimentales C_{Cl_2} vs. t debían responder con bastante aproximación a la correspondiente a

una cinética del tipo $r = K.C_{Cl_2}$ si es que la validez de la correlación (4) se podía extender a conversiones distintas de cero. Para verificarlo, se representaron todas las corridas en la forma adimensional $(C/C^0)_{Cl_2}$ vs. $\alpha(t)$, con $\alpha(t) = k''t$, en un mismo gráfico con la curva teórica de orden 1, tal como se propone clásicamente (13) pero en escala lineal. Los valores de k'' se calcularon para cada corrida según $k'' = r_0/C_{Cl_2}^0$ y el gráfico adimensional se muestra en la figura 8. Se observa que la curva I, correspondiente a los valores experimentales de todas las corridas (representados con segmentos) muestra un alejamiento apreciable de la III -curva teórica para orden 1- que se hace más notorio a conversiones altas al mismo tiempo que aumenta la banda de dispersión de los puntos experimentales. Sin embargo, el hecho que para una reacción compleja como la estudiada, se pudieron representar las corridas realizadas en muy distintas condiciones mediante una sola curva adimensional con buena aproximación, indica que el avance de la reacción, si bien no coincide con lo esperado de acuerdo al comportamiento inicial de la misma, puede ser descrito mediante un sólo parámetro - $\alpha(t)$ -, hecho que, como se verá más adelante, puede justificarse teóricamente.

b) Cálculo de los parámetros cinéticos a conversión 30 y 60 %

Como explicación del alejamiento observado entre los datos experimentales y la curva de orden 1 en la figura 8, se plantearon dos posibilidades: que cambiaba el orden de los reactivos al progresar la reacción, o bien que la constante de velocidad k' aumentaba con la conversión de tal forma que, al considerarla constante en todo el rango de conversiones, se obtenían valores de $\alpha(t)$ menores que los reales para los mismos valores de $(C/C^0)_{Cl_2}$.

Para tratar de decidir entre ambas alternativas se calcularon los parámetros cinéticos a otros dos niveles de conversión: 30 y 60 %, para lo cual se tomaron datos de velocidad de reacción de las curvas r vs. x_c por interpolación a ambas conversiones. Los valores están indicados en las Tablas II y III, junto con las concentraciones correspondientes de los reactivos.

Se postuló como válido el mismo modelo de producto de potencias que para conversión 0 %, dado por la expresión (3), en base a las siguientes consideraciones relativas a la posible influencia de los productos: como se mencionó en la Sección 2.- a), los posibles ácidos cloroestéaricos producidos, $R'Cl_p$, son susceptibles de reaccionar con el cloro en la misma forma que el reactivo original RH , sin modificar el mecanismo. En cuanto al ácido clorhídrico producido, es poco probable que intervenga en la reacción dado que el carácter polar de la molécula lo hace poco reactivo para reacciones homolíticas en un solvente no polar.

Ahora bien, si los resultados de este cálculo indicaban que podía tener lugar un cambio de mecanismo al progresar la reacción, debía replantear-

se esta parte del problema desde el punto de vista experimental.

Al igual que a conversión 0 %, los parámetros cinéticos se calcularon mediante regresión múltiple de los datos experimentales correspondientes. Los resultados se muestran en la Tabla IV, donde también se indican los parámetros estadísticos para cada nivel de conversión. Por comparación de los valores de la Tabla a diferentes conversiones, puede inferirse que, si bien los órdenes de reacción (representados por los coeficientes b_1 y b_2) y la energía de activación (proporcional a b_3) disminuyen un tanto al aumentar la conversión, sus límites de confianza se superponen, por lo cual no podría afirmarse, en base al número de ensayos realizados, que esos parámetros cinéticos son distintos para cada conversión.

Por consiguiente, con el objeto de calcular y comparar las constantes de velocidad a los tres niveles de conversión, es conveniente considerar un único orden para cada reactivo y un único valor para la energía de activación, calculados como el promedio para las tres conversiones. Las constantes de velocidad, entonces, deben referirse a estos valores; su cálculo está indicado en el Apéndice I.

En la Tabla XI se muestran los órdenes de reacción y energía de activación promedio, redondeados según el número de cifras significativas, y las constantes de velocidad a 60 °C para cada nivel de conversión, junto con los límites de confianza de $\log k'_{60^\circ\text{C}}$. Dado que éstos están netamente separados, puede afirmarse que existe una variación definida de la constante de velocidad con la conversión, aumentando a medida que la conversión crece. La explicación de este hecho presenta dos alternativas: o bien refleja una reactividad creciente de los sustratos $\text{R}'\text{Cl}_p$ frente al Cl_2 , o alguna sustancia, no considerada en las experiencias, actuaba como inhibidor, consumiéndose al progresar la reacción y originando una aceleración relativa de la velocidad de reacción, dando lugar al alejamiento de la curva de orden 1 observado en la figura 8. No se pensó en una aceleración de la reacción por control difusional creciente de la etapa de terminación, dado que la viscosidad del medio se mantuvo prácticamente constante durante la reacción debido a la alta dilución de los reactivos.

El inhibidor, en caso de existir, debía estar presente en el solvente o en algún reactivo de tal forma que apareciera con concentraciones constantes en la mezcla de reacción pues, de no ser así, debía haber alterado fundamentalmente las experiencias, hecho que no se observó al determinar la reproducibilidad de las corridas.

Dado que existen antecedentes de que el oxígeno actúa como inhibidor en reacciones de este tipo (7, 18, 21), se trató de buscar alguna conexión con este hecho. Para ello, se realizó una corrida en la cual, tres de los tubos de reacción, ya cargados con mezcla de 2 % de peróxido (0,01317 M), fueron desgasados por destilación a - 180 °C en una línea de alto vacío

para eliminar los gases no-condensables (fundamentalmente O_2 y N_2), sometiendo luego uno de ellos a una presión de $\frac{1}{2}$ atm. de O_2 . De esta forma se dispuso de dos tubos desgasados y un tubo que, luego de agitado, contenía oxígeno disuelto ex-profeso. Finalmente, estos tubos fueron colocados, junto con otros tubos sin tratar, en el baño termostático a $60^\circ C$, en las condiciones habituales.

Cuando se analizó el contenido de los tubos a los 80 min. de reacción, no se encontró cloro (reacción aún cualitativamente negativa) en los dos tubos desgasados, y el ácido clorhídrico producido se correspondió prácticamente con una conversión 100 % de cloro, mientras que en los tubos no tratados, la conversión fué de 21 %. Para el mismo tiempo, el tubo en el cual se introdujo oxígeno presentó una conversión de 16 %, es decir, un 25 % menos que los no tratados.

Estos hechos indican una fuerte evidencia en favor de la influencia del oxígeno como inhibidor de la reacción. La concentración de O_2 en la mezcla de reacción debió estar dada por su solubilidad en tetracloruro de carbono a temperatura ambiente, ya que las mezclas fueron preparadas por agitación a esa temperatura y en atmósfera de aire.

Por consiguiente, se estableció que en la constante k' de la expresión (4) debió estar involucrado un factor del tipo $1/(C_{O_2})^n$ y que, por lo menos parte del alejamiento observado se debió al consumo de O_2 , reflejado en un aumento aparente de la constante \bar{k}' , tal como lo indican los resultados experimentales.

6.- SELECCION DEL MECANISMO MAS PROBABLE

En lo que sigue, se entiende por mecanismo de reacción a la secuencia de pasos elementales de reacción que, utilizando radicales libres como intermediarios, es compatible con la estequiometría de la reacción global.

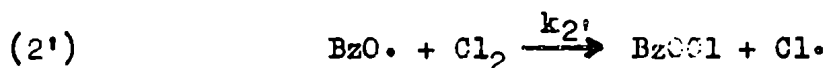
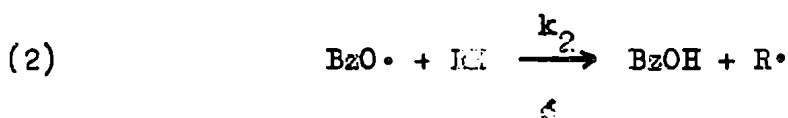
Se plantearon varios mecanismos posibles con el fin de tratar de explicar la expresión experimental de velocidad de reacción dada por la ecuación (4). Estos difieren uno de otro por involucrar uno o más pasos elementales distintos; muchos de ellos son comunes, como el 1er. paso de iniciación y los pasos de propagación. Los pasos más discutibles son los de terminación que, por otra parte, son los que determinan en gran medida la expresión cinética final.

a) Pasos elementales propuestos en cada etapa

Iniciación: en todos los mecanismos se postuló un primer paso de iniciación por homólisis térmica del peróxido,



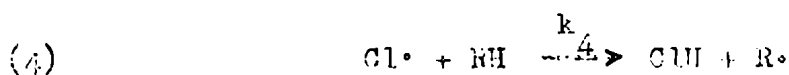
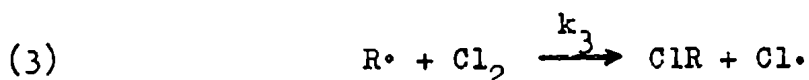
El 2º paso de iniciación debe ser el ataque por los radicales peróxido formados sobre un molécula de Cl_2 o sobre uno de los metilenos ($-\text{CH}_2-$) del RH,



No se pudo establecer ningún criterio para optar por una u otra de estas reacciones elementales aunque podría suponerse que la (2) se ve algo favorecida por el alto número de carbonos atacables de RH, si se considera por ejemplo 1 mol de RH reaccionando con 1 mol de Cl_2 .

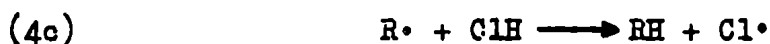
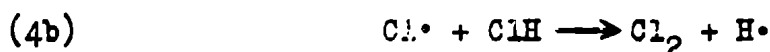
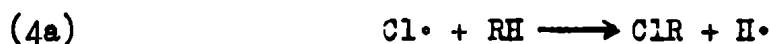
De cualquier forma, esta decisión no es fundamental pues más adelante se verá que cualquiera de las dos reacciones conducen a la misma expresión cinética.

Propagación: suponiendo que predomine la reacción (2) de la etapa anterior se pueden plantear los siguientes pasos:



Se observa que, si se hubiera supuesto más probable la reacción (2') en lugar de la (2), sólo se invertiría el orden de las reacciones elementales (3) y (4). Estas reacciones forman parte de los mecanismos generalmente aceptados en las halogenaciones de sustancias por radicales libres (17) y constituyen la propagación de la reacción. Cada radical Cl• o R• consumido se regenera al final del ciclo y vuelve a reaccionar con más RH o Cl₂ respectivamente. Los radicales Cl• y R• son los "carriers" y su presencia como intermediarios en esta etapa es lo que caracteriza a una reacción en cadena.

Reacciones desechadas en esta etapa:

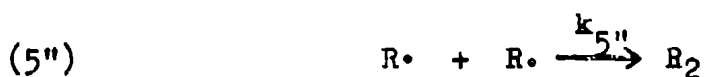
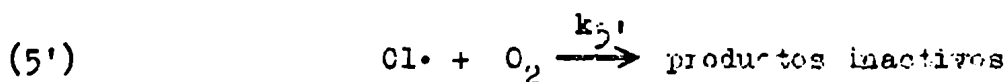
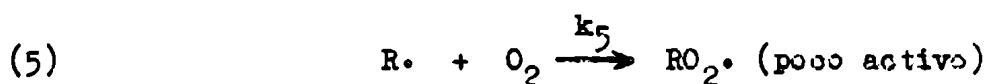


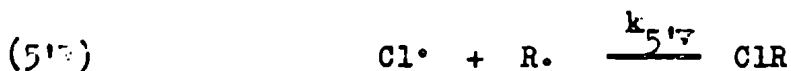
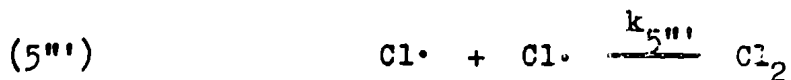
El calor de reacción de estos pasos elementales es positivo y fué calculado con datos de energía de disociación de uniones (6). Las energías de activación correspondientes tienen entonces como mínimo ese valor y son usadas en lo que sigue como criterio de probabilidad para esas reacciones.

La reacción (4a) ha sido criticada fuertemente como intermedia-ria en la cloración fotoquímica de CH₄ (26); involucra un intermediario H• y requiere una E_a ≥ 12 Kcal/mol. El mismo razonamiento es aplicable a la reacción (4b), con una E_a ≥ 45 Kcal/mol. Estas energías de activación son muy altas para este tipo de reacciones y por lo tanto es poco probable que las reacciones (4a) y (4b) tengan lugar a la temperatura utilizada en el trabajo, especialmente si deben competir con las reacciones (3) y (4), exotérmicas en -24 y -7 Kcal/mol respectivamente. Esta conclusión ya la ha sido sugerida por Rice y Herzfeld (22) en 1934 como que "la forma de reacción más rápida de un radical con una molécula que contiene hidrógeno, es la abstracción del del átomo de hidrógeno".

Finalmente, la reacción (4c), aunque no plantea un radical H• como intermediario, es endotérmica, con una E_a ≥ 7 Kcal/mol, por lo cual también fué descartada frente a las reacciones (3) y (4).

Terminación: se consideraron las siguientes posibilidades:





Dado que las energías de activación de todas estas reacciones son prácticamente nulas por tratarse de reacciones entre radicales (el O_2 es un dirradical (28)), la prevalencia de una u otra está determinada por las concentraciones relativas de los intermediarios y del O_2 . Como no se dispuso de información suficiente como para estimar cuál de los intermediarios podía alcanzar mayor concentración estacionaria se optó por comparar la expresión cinética experimental dada por la ecuación (4) con las expresiones cinéticas originadas por los distintos mecanismos que tienen en cuenta cada una de las terminaciones propuestas para decidir cuál era la más probable.

En el cuadro de la Tabla XII se muestran los modelos cinéticos más simples que se consideraron. Se excluyó en la Tabla el modelo correspondiente a la terminación (5^{iv}) porque si ésta es considerada, significa que las concentraciones de $\text{R}\cdot$ y $\text{Cl}\cdot$ fueron del mismo orden y entonces, simultáneamente, deben plantearse las terminaciones (5ⁱⁱ) y (5ⁱⁱⁱ), dando lugar a una expresión cinética muy compleja que además, no explica el comportamiento experimental de los reactivos.

En primer lugar, se observó que el orden experimental $b_1 = 0,88$, encontrado para el peróxido, se corresponde más aproximadamente con un orden teórico 1 que 0,5; puede observarse en el cuadro que los únicos modelos que dan lugar a orden 1 para el iniciador son aquellos en los cuales la terminación es de 1er. orden respecto de uno de los intermediarios. Este problema ya había sido encontrado por Stauff y Schumacher (24) en 1942 para la cloración fotoquímica de n-heptano y n-hexadecano en tetracloruro de carbono; para justificar el orden 1 obtenido para el iniciador (en este caso I, intensidad de luz) y puesto que no podía pensarse en una terminación unimolecular, sugieren que se trata de una reacción del radical alquilo con la pared o con algún inhibidor.

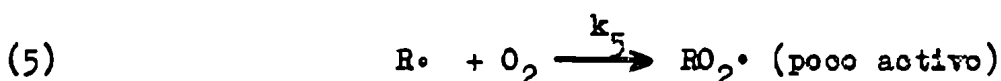
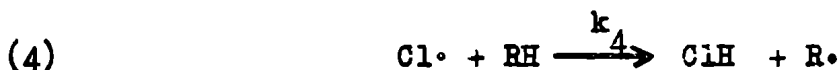
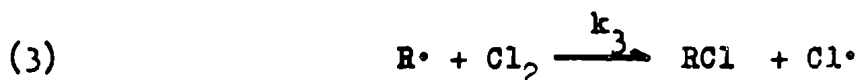
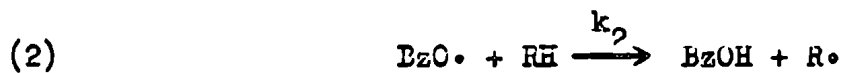
En nuestro caso, ya se mencionó la evidencia experimental en favor de la gran influencia del O_2 además de los numerosos antecedentes al respecto; luego, en razón de todo lo anterior, se desecharon las terminaciones (5ⁱⁱ) y (5ⁱⁱⁱ).

De los modelos restantes del cuadro, el que propone la terminación (5ⁱ) da lugar a una expresión cinética que indica un comportamiento diametralmente opuesto de los reactivos en relación a la correlación (4), especialmente en cuanto a la influencia del RH en la velocidad de reacción; en consecuencia se descarta la terminación (5ⁱ).

Queda entonces como última alternativa la terminación (5), correspondiente al modelo teórico I del cuadro, que fué el elegido finalmente; la expresión cinética asociada se desarrolla en la Sección b) siguiente.

b) Mecanismo propuesto y expresión cinética teórica

El mecanismo correspondiente al modelo I según el cuadro de la Tabla XII es el siguiente:



Las ecuaciones de velocidad para los intermediarios son:

$$\frac{d(C_{\text{BzO}\cdot})}{dt} = 2 k_1 C_{\text{Bz}_2\text{O}_2} - k_2 C_{\text{BzO}\cdot} C_{\text{RH}} \quad (11)$$

$$\frac{d(C_{\text{Cl}\cdot})}{dt} = k_3 C_{\text{R}\cdot} C_{\text{Cl}_2} - k_4 C_{\text{Cl}\cdot} C_{\text{RH}} \quad (12)$$

$$\frac{d(C_{\text{R}\cdot})}{dt} = k_2 C_{\text{BzO}\cdot} C_{\text{RH}} - k_3 C_{\text{R}\cdot} C_{\text{Cl}_2} + k_4 C_{\text{Cl}\cdot} C_{\text{RH}} - k_5 C_{\text{R}\cdot} C_{\text{O}_2} \quad (13)$$

La velocidad de consumo de Cl_2 (que fué la medida experimentalmente) está dada por:

$$r = - \frac{d(C_{\text{Cl}_2})}{dt} = k_3 C_{\text{Cl}_2} C_{\text{R}\cdot} \quad (14)$$

en la cual no se conoce $C_{\text{R}\cdot}$. Para evaluarla, se puede aplicar la aproximación de estado cuasi-estacionario a las reacciones (11), (12) y (13), con lo cual,

$$\frac{d(C_{\text{BzO}\cdot})}{dt} = \frac{d(C_{\text{Cl}\cdot})}{dt} = \frac{d(C_{\text{R}\cdot})}{dt} = 0 \quad (15)$$

Llamando (11'), (12') y (13') a las ecuaciones (11), (12), y (13) igualadas a cero y sumando (12') y (13'):

$$k_2 C_{BzO} \cdot C_{RH} - k_5 C_R \cdot C_{O_2} = 0 \quad (16)$$

Sumando (11') y (16),

$$2 k_1 C_{Bz_2O_2} - k_5 C_R \cdot C_{O_2} = 0, \text{ de donde}$$

$$C_R = 2 \frac{k_1}{k_5} \frac{C_{Bz_2O_2}}{C_{O_2}} \quad (17)$$

Reemplazando (17) en (14) se obtiene la expresión cinética indicada en el cuadro para el modelo I:

$$r = 2 \frac{k_1 k_3}{k_5} \frac{C_{Bz_2O_2} C_{Cl_2}}{C_{O_2}} \quad (18)$$

Se observa que la expresión (18), al margen del factor C_{O_2} en el denominador, representa bastante bien el comportamiento real de los reactivos, indicado por la correlación experimental (4). Dado que en las experiencias, aunque no se tuvo en cuenta la influencia del O_2 se demostró que interviene en la reacción, se postuló el modelo I del cuadro como el que mejor explica los resultados experimentales.

Si en el mecanismo propuesto se hubiera elegido el paso elemental (2') en lugar del (2) para la etapa de iniciación la expresión originada para la velocidad de reacción sería

$$r = 2 k_1 C_{Bz_2O_2} + 2 \frac{k_1 k_3}{k_5} \frac{C_{Bz_2O_2} C_{Cl_2}}{C_{O_2}} \quad (19)$$

Si el 1er. término, proporcional a la velocidad de iniciación, es despreciable frente al 2º, proporcional a la velocidad de propagación, como en la gran mayoría de las reacciones en cadena (se verá que esto también es cierto en nuestro caso), la expresión (19) se reduce a la (18), correspondiente al modelo elegido.

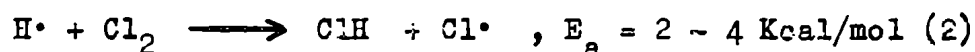
Energía de activación aparente para el modelo I: la constante global de velocidad de la expresión (18) es:

$$k = \frac{2 k_1 k_3}{k_5} \quad (20)$$

luego, la energía de activación aparente está dada por:

$$E_a = E_{a1} + E_{a3} - E_{a5} \quad (21)$$

El valor de E_{a5} es prácticamente nulo por corresponder a una reacción entre un radical y el O_2 (diradical). Para la E_{a3} puede estimarse un valor de 3 ± 1 Kcal/mol como máximo, teniendo en cuenta que éste es el límite para reacciones controladas difusionalmente en fase líquida y que puede ser el caso de la reacción (3) del mecanismo, cuya velocidad es muy grande, originando cadenas largas aún a bajas temperaturas. Por otra parte, se sabe que para fase gaseosa la energía de activación de una reacción de ese tipo es muy baja, por ejemplo para la reacción



Finalmente, $E_{a1} = 30 + 0,1 \text{ Kcal/mol}$ (ver página 13) pues la reacción (1) es la descomposición térmica del peróxido. Reemplazando los valores correspondientes en la ecuación (21):

$E_a = 33 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$, valor que concuerda muy bien con el encontrado experimentalmente:

$E'_a = 32,1 \text{ Kcal/mol}$, lo cual aporta un antecedente más en favor del modelo elegido.

Longitud de cadenas conceptualmente puede definirse como el número de pasos de propagación efectivos por cada "barrier" originado en la etapa de iniciación. La definición experimental de longitud de cadena (L.C.) depende del sistema en cuestión, por ejemplo, para una reacción fotoquímica es el rendimiento cuántico.

Para una reacción iniciada por descomposición térmica de un iniciador, puede utilizarse:

$$L.C. = \frac{\text{velocidad global de reacción}}{\text{velocidad de iniciación}}$$

siempre que $L.C. \gg 1$.

Para evaluar L.C. en la reacción estudiada, se tomaron valores de r_0 de la Tabla I para cada corrida y se calculó r_i con los datos de la Tabla X para las mismas corridas. Los valores de L.C. obtenidos oscilan entre 112 y 475 dependiendo de la temperatura y de la concentración de Cl_2 .

Por ejemplo, para la corrida 3:

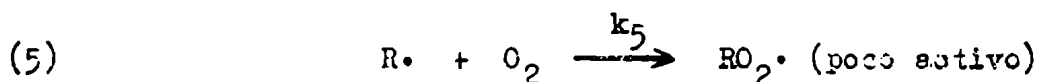
$$L.C. = \frac{r_0}{r_i} = 146$$

Se observa que los valores de L.C. no son muy grandes, probablemente debido a la inhibición por O_2 , pero sí lo suficiente como para afirmar que la velocidad de iniciación es despreciable frente a la de propagación, aproximación utilizada en la deducción de algunas expresiones cinéticas de la Tabla XII.

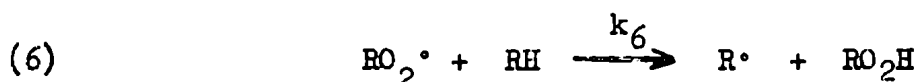
c) Extensión al mecanismo propuesto. Modelo teórico más complejo

Si bien la expresión (18) representa el modelo cinético más simple que mejor explica los resultados experimentales, el mecanismo correspondiente podría ser extendido como se verá a continuación, con el fin de explicar el orden $b_1 = 0,88$ obtenido para el peróxido y la pequeña influencia del ácido esteárico, que no fué tenida en cuenta al plantear el modelo experimental.

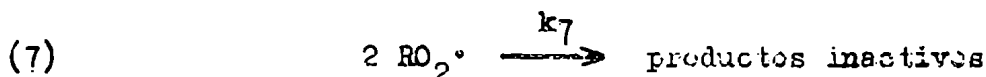
Como último paso del mecanismo elegido se postuló la reacción



Sin embargo, podría ocurrir que una fracción del $RO_2\cdot$ formado reaccione abstractando H de otra molécula de RH en la siguiente forma:



terminando luego la cadena con la reacción



La secuencia de reacciones (5), (6) y (7) es sugerida en un gran número de estudios sobre autoxidación (28), reacción en la cual están presentes radicales alquilo ($R\cdot$) y O_2 . Agregando entonces los pasos (6) y (7) al mecanismo elegido y aplicando la aproximación de estado cuasi-estacionario a los intermediarios se llega a la siguiente ecuación cinética:

$$r = 2 \frac{k_3 k_1}{k_5} \cdot \frac{C_{Bz_2O_2} C_{Cl_2}}{C_{O_2}} + \frac{k_3 k_6}{k_5} \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(C_{Bz_2O_2})^{\frac{1}{2}} C_{Cl_2} C_{RH}}{C_{O_2}} \quad (22)$$

Se observa que, respecto de la expresión (18), aparece en la (22) un 2º término sumado que, si pesapoco respecto del 1º, podría dar lugar a un orden teórico aparente algo menor que 1 para el peróxido y algo mayor que 0,0 para el ácido esteárico. La pequeña influencia (suponiendo válido este modelo) del 2º término podría explicarse por el hecho que la reacción (6) es muy lenta relativamente, debido a la baja reactividad de $RO_2\cdot$. (ver referencia (13), pág. 249) mientras que la (7) es rápida por tratarse de reacción entre radicales. Luego, factorando la (22):

$$r = \frac{k_3 C_{Cl_2}}{k_5 C_{O_2}} \left(2 k_1 C_{Bz_2O_2} + k_6 \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{\frac{1}{2}} (C_{Bz_2O_2})^{\frac{1}{2}} C_{RH} \right) \quad (23)$$

Cualitativamente, puede observarse que, en el rango de composi-

ciones estudiado, no es improbable que el 2º término del paréntesis en (23) sea menor aunque del mismo orden que el 1º, originando las pequeñas -pero detectables- distorsiones en los órdenes del peróxido y del ácido esteárico.

De cualquier forma, las consideraciones mencionadas valen como probable explicación de esas distorsiones, pero la magnitud de las mismas no justifica postular un modelo teórico como el recién considerado por cuanto el modelo I elegido, siendo más simple, representa bien el comportamiento real de la reacción dentro del error experimental.

7.- COMPARACION DEL PERFIL TEORICO CONCENTRACION - TIEMPO CON LOS DATOS EXPERIMENTALES

Se trató de determinar la utilidad del modelo teórico elegido para explicar el comportamiento integral de la reacción. Esto se llevó a cabo obteniendo una expresión teórica de la concentración de cloro en función del tiempo y representándola en la forma adimensional $(C/C^0)_{Cl_2}$ vs. $\alpha(t)$ junto con la curva adimensional experimental en la figura 8.

Por razones de simplicidad y claridad en la escritura se utilizó la siguiente simbología para los reactivos:



y el desarrollo es el siguiente:

Expresando la ecuación (18) en términos de conversión para cada reactivo e introduciendo la constante global de velocidad dada por (20), se tiene,

$$r = - \frac{dC_C}{dt} = C_C^0 \frac{dx_C}{dt} = k \frac{C_B^0(1-x_B) C_C^0(1-x_C)}{C_O^0(1-x_O)} \quad (24)$$

luego,

$$\frac{dx_C}{dt} = k \frac{C_B^0(1-x_B)(1-x_C)}{C_O^0(1-x_O)} \quad (25)$$

En estado cuasi-estacionario:

velocidad de iniciación (consumo de peróx.) = velocidad de term. (cons. de O_2)
luego,

$$- \frac{dC_B}{dt} = - \frac{dC_O}{dt} \quad , \text{ y en términos de conversiones:}$$

$$C_B^0 \frac{dx_B}{dt} = C_O^0 \frac{dx_O}{dt} \quad , \text{ por lo tanto,}$$

$$C_B^0 x_B = C_O^0 x_O$$

La conversión de oxígeno queda expresada entonces como

$$x_O = \frac{C_B^0}{C_O^0} x_B = M x_B \quad (26)$$

Reemplazando (26) en (25),

$$\frac{dx_C}{dt} = k \frac{C_B^0(1-x_B)(1-x_C)}{C_0^0(1-Mx_B)} = k \frac{M(1-x_B)(1-x_C)}{(1-Mx_B)} \quad (27)$$

en la cual $M = \frac{C_B^0}{C_0^0}$

En la Sección 5.- a) se analizaron los valores máximos de conversión de peróxido durante la reacción encontrándose que éstos eran muy pequeños, $x_B \leq 5\%$ como límite para casi todas las corridas. Luego, en el numerador de la (27) se puede despreciar x_B frente a 1, no así el producto Mx_B en el denominador pues M puede ser suficientemente grande como para que los valores de Mx_B sean del orden de 1, entonces la (27) queda:

$$\frac{dx_C}{dt} = k \frac{M(1-x_C)}{(1-Mx_B)} \quad (28)$$

Escribiendo en forma explícita x_B en función del tiempo a partir de la expresión (7) en la Sección 5.- a) se tiene:

$$x_B = 1 - e^{-k_1 t} \quad (29)$$

Reemplazando (29) en (28) queda,

$$\frac{dx_C}{dt} = \frac{k M (1-x_C)}{1 - M(1 - e^{-k_1 t})} \quad (30)$$

que integrada entre límites 0, x_C y 0, t resulta,

$$\ln(1-x_C) = \frac{1}{1-M} \left[k M t + \frac{k M}{k_1} \ln \left[1 - M(1 - e^{-k_1 t}) \right] \right] \quad (31)$$

o en forma adimensional,

$$\ln(C/C^0)_{Cl_2} = \frac{1}{1-M} \left[\alpha(t) + \phi \ln \left[1 - M(1 - e^{-\frac{\alpha(t)}{\phi}}) \right] \right] \quad (32)$$

donde los adimensionales se definen como:

$$(c/c^0)_{Cl_2} = (1 - x_c) \quad (33)$$

$$\alpha(t) = k M t \quad (34)$$

$$\phi = \frac{k M}{k_1} \quad (35)$$

Si en la definición del parámetro adimensional ϕ dada por (35) se explicitan las constantes de velocidad según la ley de Arrhenius, queda:

$$\phi = \frac{\frac{A_0 e^{-E_a/RT}}{A_{10} e^{-E_{a1}/RT}} M}{\frac{A_0}{A_{10}} e^{-\frac{(E_a - E_{a1})}{RT}}} \cdot M \quad (36)$$

según la cual el adimensional ϕ depende de M y de la temperatura. Pero, sucede que el valor de la energía de activación aparente E_a , calculado en la Sección 6.- b) es muy similar al correspondiente a la reacción de iniciación, E_{a1} (ver página 13). Luego, con buena aproximación, la (36) puede escribirse:

$$\phi = \frac{A_0}{A_{10}} M = \left(\frac{k}{k_1}\right)_T M \quad (37)$$

en la cual ϕ es independiente de la temperatura.

Para calcular la relación de constantes en la ecuación (37) es necesario conocer el valor de k a una temperatura dada. Como no se dispuso de datos suficientes para evaluarla a partir de su definición (ecuación (20), Sección 6.- b)), fué calculada a partir de los datos experimentales de las Tablas I, II y III según:

$$k_{60 \text{ } ^\circ\text{C}} = \frac{r \cdot C_0}{C_B \cdot C_C} \quad (38)$$

obteniéndose un valor promedio,

$$\bar{k}_{60 \text{ } ^\circ\text{C}} = 0,02433 \text{ hr.}^{-1}$$

Por otra parte, de la Tabla X,

$$k_{160 \text{ } ^\circ\text{C}} = 1,602 \times 10^{-6} \text{ seg.}^{-1} = 5,76 \times 10^{-3} \text{ hr.}^{-1}$$

Reemplazando estos valores en (37):

$$\varphi = 4,22 M \quad (39)$$

es decir que, según las consideraciones efectuadas, el adimensional es el parámetro M afectado por un coeficiente; luego, reemplazando la (39) en (32) se tiene:

$$\ln(C/C^0)_{Cl_2} = \frac{1}{1-M} \left[\alpha(t) + 4,22 M \ln \left[1 - M \left(1 - e^{-\frac{\alpha(t)}{4,22 M}} \right) \right] \right] \quad (40)$$

La ecuación (40) da una expresión de la concentración en función del tiempo adimensionales en la cual el parámetro M varía entre los siguientes valores extremos:

C_0^0	C_B^0	M
mol/lit.	mol/lit.	
0,001593	0,00329	2,065
0,001593	0,0395	24,78

dando lugar a dos curvas límite que habría que comparar con la curva de los datos experimentales en la figura 3. Sin embargo, al llevar a cabo esto, se observó que las supuestas dos curvas límite coincidían casi exactamente en una sola, lo cual significa que la solución de la ecuación cinética teórica es muy poco sensible a variaciones del parámetro M.

La explicación de este hecho surge si se tiene en cuenta que, por estar trabajando con muy bajas conversiones de peróxido, la expresión (29) del desarrollo puede reducirse a:

$$x_B = k_1 t \quad (41)$$

es decir, la conversión de peróxido es prácticamente lineal con el tiempo para pequeños valores de la misma.

Reemplazando ahora (41) en (28):

$$\frac{dx_C}{dt} = \frac{k M (1 - x_C)}{1 - k_1 M t} \quad (42)$$

Separando variables e integrando, con la condición $x_C|_{t=0} = 0$, se obtiene:

$$\ln(1 - x_c) = \frac{k}{k_1} \ln(1 - k_1 M t) \quad (43)$$

Introduciendo los adimensionales definidos por las ecuaciones (33) y (34) la ecuación (43) queda:

$$\ln(C/C^0)_{Cl_2} = \frac{k}{k_1} \ln \left(1 - \frac{\alpha(t)}{k/k_1} \right) \quad (44)$$

o, en forma exponencial,

$$(C/C^0)_{Cl_2} = \left(1 - \frac{\alpha(t)}{k/k_1} \right)^{k/k_1} \quad (45)$$

Reemplazando los valores de k y k_1 , -calculados como se indicó anteriormente- en la ecuación (45), se obtiene:

$$(C/C^0)_{Cl_2} = \left(1 - \frac{\alpha(t)}{4,22} \right)^{4,22} \quad (46)$$

Se observa que en la ecuación (46) no aparece la variable M como parámetro; el perfil concentración-tiempo adimensional predicho por esa ecuación coincide con el correspondiente a la ecuación (40), lo cual significa que la aproximación indicada por la ecuación (41) es válida, y está representado por la curva II en la figura 8. Puede observarse en ese gráfico que el alejamiento de la curva II respecto de la I, correspondiente a los datos experimentales, es considerablemente menor que entre ésta y la III, curva teórica para orden 1, con la cual se supuso originariamente que debían correlacionarse.

Por consiguiente, el modelo teórico elegido no sólo representa bien el comportamiento inicial de la reacción, sino que ofrece una buena justificación cualitativa para la forma de las curvas experimentales de reacción, particularmente si se tiene en cuenta que para llegar a la expresión (46) fue necesario estimar valores de concentración de oxígeno (cálculo indicado en Apéndice III) que pueden tener un error considerable.

8.- CONCLUSIONES

La reacción de cloración de ácido esteárico con peróxido de benzoflona como iniciador procede a través de un mecanismo en cadena de radicales libres en las condiciones de trabajo cubiertas en este estudio.

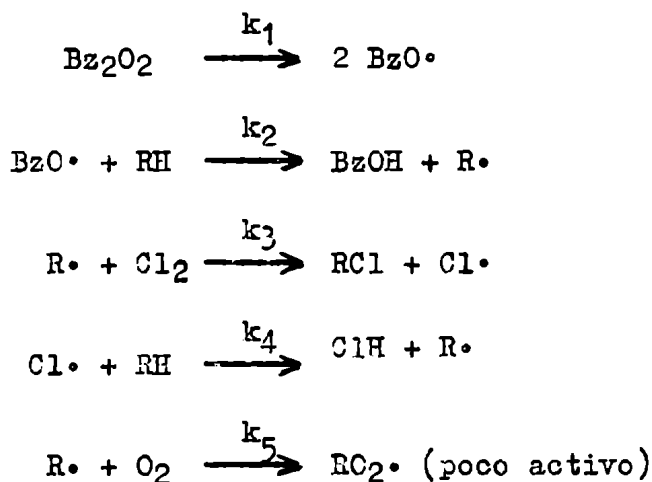
La velocidad inicial de reacción puede correlacionarse por medio de la siguiente expresión:

$$r' = A_0 \cdot e^{-\frac{32.100}{RT}} \cdot (C_{Bz_2O_2})^{0,88} \cdot (C_{Cl_2})^{0,97}$$

en la cual no aparece la concentración de ácido esteárico (C_{RH}) por haberse encontrado experimentalmente una muy pequeña influencia del mismo -sin significación práctica- sobre la velocidad de reacción.

Es muy probable que los datos experimentales de velocidad de reacción, a partir de los cuales se determinó la correlación indicada, hayan sido obtenidos en condiciones de inhibición por oxígeno pues se encontró evidencia experimental en tal sentido. Teniendo en cuenta esta posibilidad y según el análisis integral de los datos experimentales efectuado, puede extenderse la validez de la correlación propuesta a un rango de conversiones entre 0 y 60 %.

El modelo teórico más simple que mejor explica los resultados experimentales responde al siguiente mecanismo de reacción en cadena:



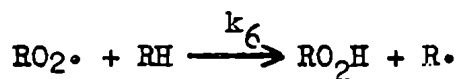
que conduce a la expresión cinética

$$r = \frac{k_1 k_3}{k_5} \frac{C_{Bz_2O_2} C_{Cl_2}}{C_{O_2}} \quad ; E_a = (33 \pm 1) \text{ Kcal/mol}$$

la cual tiene en cuenta el probable efecto de inhibición por oxígeno encontrado experimentalmente.

Un modelo teórico más complejo resulta de agregar dos pasos

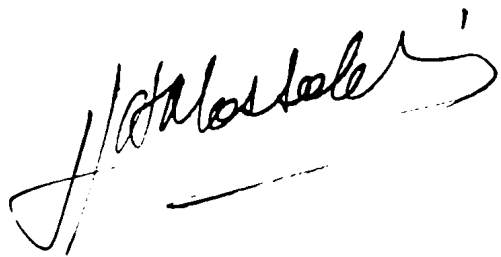
elementales al mecanismo propuesto:



cuya expresión cinética asociada es:

$$r = \frac{k_1 k_3}{k_5} \frac{C_{\text{Bz}_2\text{O}_2} C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{O}_2}} + \frac{k_3 k_6}{k_5} \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(C_{\text{Bz}_2\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} C_{\text{Cl}_2} C_{\text{RH}}}{C_{\text{O}_2}}$$

la cual, si se supone un pequeño peso del 2º término en relación al 1º, no se contrapone con la expresión más simple del modelo elegido y podría explicar el orden experimental algo menor que 1, encontrado para el peróxido de benzoflo, y la pequeña influencia observada del ácido esteárico sobre la velocidad de reacción.



9.- NOMENCLATURA

- A_0 Factor de frecuencia para la constante k , hr.^{-1}
- A_{o1} Factor de frecuencia para la constante k_i , hr.^{-1}
- A'_0 Factor de frecuencia para la constante k' , $(\text{lt/mol})^{0,85} \text{hr.}^{-1}$
- b_1, b_2, b_3 Coeficientes de regresión
- $\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$ Coeficientes de regresión, promedio para conversiones 0,30 y 60%
- $C_{\text{Cl}_2}, C_{\text{Bz}_2\text{O}_2}, C_{\text{RH}}, C_{\text{O}_2}$ Concentraciones de cloro, de peróxido de benzofilo, de ácido esteárico y de oxígeno respectivamente, mol/lt
- $C^{\circ}_{\text{Cl}_2}, C^{\circ}_{\text{Bz}_2\text{O}_2}, C^{\circ}_{\text{RH}}, C^{\circ}_{\text{O}_2}$ Concentraciones iniciales de cloro de peróxido de benzofilo, de ácido esteárico y de oxígeno respectivamente, mol/lt
- E_a Energía de activación aparente para la ecuación cinética teórica (18), $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
- E'_a Energía de activación experimental, Kcal/mol
- E_{ai} Energía de activación para la descomposición térmica del peróxido de benzofilo, Kcal/mol
- ΔH_R Calor de reacción, Kcal/mol
- k Constante de velocidad para la ecuación cinética teórica, definida por ecuación (20), hr.^{-1}
- k_i Constante de velocidad para la descomposición térmica del peróxido de benzofilo, hr.^{-1}
- k' Constante de velocidad para la correlación experimental, ecuación (4), $(\text{lt/mol})^{0,85} \text{hr.}^{-1}$
- k'' Constante de velocidad aparente, definida por ecuación (10), $(\text{mol/lt})^{0,03} \text{hr.}^{-1}$
- \bar{k}' Constante de velocidad experimental, referida a órdenes promedio, definida por ecuación (14), Apéndice I, $(\text{lt/mol})^{0,78} \text{hr.}^{-1}$
- M Relación $C^{\circ}_{\text{Bz}_2\text{O}_2}/C^{\circ}_{\text{O}_2}$
- N Número máximo de átomos de cloro en RCl_p
- r Velocidad de reacción, $(\text{mol/lt}) \text{hr.}$
- r_i Velocidad de la reacción de iniciación, $(\text{mol/lt}) \text{hr.}$

$r_0, r_{0,3}, r_{0,6}$ Velocidad de reacción experimental a conversión 0, 30 y 60 % respectivamente, (mol/lt) hr.

r' Velocidad de reacción predicha por la correlación experimental, ecuación (4), (mol/lt) hr.

R Constante universal de los gases, cal/°K mol

t Tiempo, hr.

t_{x_C} Tiempo correspondiente a conversión x_C , hr.

T Temperatura, °K

x_B Conversión de peróxido de benzofilo

x_C Conversión de cloro

x_O Conversión de oxígeno

Símbolos griegos

$\alpha(t)$ Tiempo adimensional, definido para cada modelo en la figura 8

ϕ Parámetro adimensional, ecuación (35)

10.- BIBLIOGRAFIA CITADA

- (1) Ash, A.B., Brown, H.C.; Record Chem. Progress, 9 , 81 ,(1948).
- (2) Benson, S.W.; "The foundations of Chemical Kinetics", pág. 340, Mo Graw-Hill, N.Y. (1960).
- (3) Bodenstein, M., Lutkemayer, H.; Z. Physik. Chem., 114 , 208, (1924)
- (4) Boudart, M.; "Kinetics of Chemical Processes", pág. 72, Prentice-Hall Internat., (1968).
- (5) Breslow, R.; "Mecanismos de reacciones Orgánicas", cap. 7, Ed. Reverté, (1967).
- (6) Ibid, pág. 196.
- (7) Brown, H.C., Kharasch, M.S., Chao, T.H.; Div. Organic Chem., Detroit meeting, A.C.S., (1940).
- (8) Bruylants, A., Tits, M., Dauby, B.; Bull. Soc. Chim. Belg., 58 , 310, (1949).
- (9) Bruylants, A., Tits, M., Dieu, C., Gauthier, R.; Bull. Soc. Chim. Belg., 61 , 366, (1952).
- (10) Bryant, E.; "Statistical Analysis", cap. 10, Mc Graw-Hill, N.Y., (1960).
- (11) Doolittle, A.K., "The Technology of Solvents and Plasticizers", cap. 16, John Wiley, N.Y., (1954).
- (12) Fettes, G.C., Knox, J.H.; Progress in Reaction Kinetics, 2 , 1 , (1964).
- (13) Frost, A.A., Pearson, R.G.; "Kinetics and Mecanism", oap. 2, John Wiley, N.Y., (1962).
- (14) Gardner Swain, C., Stockmayer, W.H., Clarke, J.T.; J. Am. Chem. Soc., 72 , 5426 , (1950).
- (15) Glasstone, S.; "Termodinámica para Químicos", pág. 112, Ed. Aguilar, Madrid, (1960).
- (16) Ibid, pág. 91 .
- (17) Ibid, pág. 610 .

- (18) Kharasch, M.S., Berokman, M.G.; J. Org. Chem., 6 , 810 , (1941).
- (19) Kharasch, M.S., Brown, H.C.; J. Am. Chem. Soc., 61 , 2142 , (1939).
- (20) Nebrasova, V.A.; Doklady Akad. Nauk, SSSR., 88 , 475 , (1953).
- (21) Pease, R.N., Walz, G.F.; J. Am. Chem. Soc., 53 , 3728 , (1931).
- (22) Rice, F.O., Herzfeld, K.F.; J. Am. Chem. Soc., 56 , 284 , (1934).
- (23) Smith, L.O.(jr.), Cristol, S.J.; "Organic Chemistry", cap. 26, Reinhold Publ. Corp., N.Y., (1966).
- (24) Stauff, J., Schumacher, H.J.; "Z. Elektrochem.", 48 , 271, (1942).
- (25) Sykes, P.; "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", cap. 10, Longmans, (1962).
- (26) Tamura, M.; Rev. Phys. Chem. Japan, 15 , 86 , (1941).
- (27) Vaughan, W.E., Rust, F.F.; J. Org. Chem., 5 , 449 , (1940).
- (28) Walling, C.; "Free Radicals in Solution", cap. 9 , John Wiley, N.Y., (1957).

Tabla I. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION A CONVERSION 0 %.

Corrida	r_0 mol/lit.hr.	$C_{Bz_2O_2}^0$ mol/lit.	$C_{Cl_2}^0$ mol/lit.	C_{RH}^0 mol/lit.	$C_{O_2}^0$ mol/lit.	T ° K
1	0,00316	0,00329	0,0524	0,0657	0,001593	333,2
2	0,00592	0,00658	0,0606	0,0657	"	"
3	0,0104	0,01237	0,0675	0,0657	"	"
4	0,02094	0,01972	0,0790	0,0657	"	"
5	0,0230	0,02475	0,0670	0,0657	"	"
6	0,03382	0,0395	0,0673	0,0657	"	"
7	0,0360	0,01317	0,2395	0,0655	"	"
8	0,0057	0,01317	0,0334	0,0655	"	"
9	0,1480	0,0395	0,2935	0,0657	"	"
10	0,00383	0,01237	0,0662	0,00328	"	"
11	0,00833	0,01237	0,0583	0,03280	"	"
12	0,00860	0,01237	0,0635	0,00655	"	"
13	0,01047	0,01237	0,0595	0,1310	"	"
14	0,1410	0,0395	0,0725	0,0657	"	343,2
15	0,00138	0,0395	0,0604	0,0657	"	313,2
16	0,0060	0,0395	0,0635	0,0657	"	323,2

Valor estimado según cálculo en Apéndice III.

Tablas II. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION A CONVERSION 30 %.

Corrida	r_{O_3}	$C_{Bz_2O_2}$	C_{Cl_2}	# C_{O_2}	T ° K
	mol/lt.hr.	mol/lt.	mol/lt.		
1	0,00257	0,00329	0,0367	0,001493	333,2
2	0,0051	0,00658	0,0424	0,001471	"
3	0,00924	0,01237	0,0473	0,001451	"
4	0,01715	0,01972	0,0553	0,001451	"
5	0,01972	0,02475	0,0469	0,001455	"
6	0,02862	0,0395	0,0471	0,001450	"
7	0,0308	0,01317	0,1680	0,001431	"
8	0,00513	0,01317	0,0234	0,001457	"
9	0,1141	0,0395	0,2055	0,001436	"
10	0,00315	0,01237	0,0464	-	"
11	0,00686	0,01237	0,0408	-	"
12	0,00520	0,01237	0,0445	-	"
13	0,00914	0,01237	0,0417	-	"
14	0,1108	0,0395	0,0508	0,001394	343,2
15	0,00112	0,0395	0,0423	0,001414	313,2
16	0,00515	0,0395	0,0445	0,001400	323,2

Valores estimados según cálculo en Apéndice III.

Tabla III. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION A CONVERSION 60 %.

Corrida	r_{O_2}	$C_{Bz_2O_2}$	C_{Cl_2}	# C_{O_2}	T ° K
	mol/lt.hr.	mol/lt.	mol/lt.		
1	0,00186	0,00329	0,0210	0,00136	333,2
2	0,00394	0,00658	0,0242	0,00132	"
3	0,00720	0,01237	0,0270	0,001271	"
4	0,01293	0,01972	0,0316	0,001271	"
5	0,01458	0,02475	0,0268	0,001287	"
6	0,02143	0,0395	0,0269	0,001263	"
7	0,0202	0,01317	0,0958	0,00121	"
8	0,0042	0,01317	0,0134	0,001292	"
9	0,0693	0,0395	0,1165	0,001213	"
10	0,00246	0,01237	0,0265	-	"
11	0,0474	0,01237	0,0233	-	"
12	0,00332	0,01237	0,0254	-	"
13	0,00691	0,01237	0,0238	-	"
14	0,0685	0,0395	0,0290	-	343,2
15	0,0009	0,0395	0,0242	-	313,2
16	0,00352	0,0395	0,0254	-	323,2

Valores estimados según cálculo en Apéndice III.

Tabla IV. PARAMETROS CINETICOS CALCULADOS A TRES NIVELES DE CONVERSION: 0, 30, 60 %.

Nivel de Conversión %	b_1	Límite de confidencia de 95%	b_2	Límite de confidencia de 95%	b_3	Límite de confidencia de 95%	E_a (Kcal/mol)	Error standard de correlación
0,0	0,884	0,789 0,979	0,966	0,841 1,091	- 7,020	- 7,496 - 6,508	32,13	0,0463
30,0	0,871	0,795 0,947	0,935	0,843 1,027	- 7,005	- 7,383 - 6,628	32,06	0,0333
60,0	0,840	0,737 0,943	0,839	0,703 0,975	- 6,771	- 7,306 - 6,236	30,99	0,0492

Tabla V. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CLORO. (valores iniciales)

T = 60 °C

Corrida	$C_{Bz_2O_2}^o$	$C_{Cl_2}^o$	C_{RH}^o	r_0	$(C_{Bz_2O_2}^o)^{0,88}$	$r_0/(C_{Bz_2O_2}^o)^{0,88}$
	mol/lt.	mol/lt.	mol/lt.	mol/lt.hr	(mol/lt) ^{0,88}	(mol/lt) ^{0,12} hr. ⁻¹
3	0,01237	0,0675	0,0657	0,0104	0,0209	0,498
6	0,0395	0,0673	0,0657	0,0338	0,0581	0,582
7	0,01317	0,2395	0,0655	0,0360	0,0222	1,622
8	0,01317	0,0334	0,0655	0,0057	0,0222	0,257
9	0,0395	0,2935	0,0657	0,1480	0,0581	2,547

Tabla VI. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PEROXIDO DE BENZOILO. (valores iniciales)

T = 60 °C

Corrida	$C_{Bz_2O_2}^o$	$C_{Cl_2}^o$	C_{RH}^o	r_0	$(C_{Cl_2}^o)^{0,97}$	$r_0/(C_{Cl_2}^o)^{0,97}$
	mol/lt.	mol/lt.	mol/lt	mol/lt.hr.	(mol/lt) ^{0,97}	(mol/lt) ^{0,03} hr. ⁻¹
1	0,00329	0,0524	0,0657	0,00316	0,0574	0,0551
2	0,00658	0,0606	0,0657	0,00592	0,0658	0,090
3	0,01237	0,0675	0,0657	0,01040	0,0732	0,1421
4	0,01972	0,0790	0,0657	0,02094	0,0852	0,2458
5	0,02475	0,0670	0,0657	0,0230	0,0725	0,3172
6	0,03950	0,0673	0,0657	0,0338	0,0730	0,4633
8	0,01317	0,0334	0,0655	0,0057	0,0334	0,1536

Tabla VII. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ACIDO ESTEARICO. (valores iniciales)

T = 60 °C

Corrida	$C_{Bz_2O_2}^o$	$C_{Cl_2}^o$	C_{RH}^o	r_0	$(C_{Cl_2}^o)^{0,97}$	$r_0/(C_{Cl_2}^o)^{0,97}$
	mol/lt.	mol/lt.	mol/lt.	mol/lt.hr.	(mol/lt) ^{0,97}	(mol/lt) ^{0,03} hr. ⁻¹
3	0,1237	0,0675	0,0657	0,0104	0,0732	0,142
10	0,1237	0,0622	0,00328	0,00383	0,0720	0,0532
11	0,1237	0,0583	0,0328	0,00833	0,0635	0,131
12	0,1237	0,0635	0,00655	0,0086	0,0691	0,124
13	0,1237	0,0595	0,1310	0,01047	0,0647	0,162

Tabla VIII. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION A DIFERENTES TEMPERATURAS. (valores iniciales)

$C_{Bz_2O_2}^o = 0,0395$ mol/lt. ; $C_{RH}^o = 0,0657$ mol/lt.

Corrida	$C_{Cl_2}^o$	T	r_0	$(C_{Cl_2}^o)^{0,97}$	$10^3/T$	$r_0/(C_{Cl_2}^o)^{0,97}$
	mol/lt.	°K	mol/lt.hr.	(mol/lt) ^{0,97}	°K ⁻¹	(mol/lt) ^{0,03} hr. ⁻¹
6	0,0673	333,2	0,0338	0,0730	3,0012	0,463
9	0,2935	333,2	0,1480	0,3042	3,0012	0,487
14	0,0725	343,2	0,1410	0,0784	2,9137	1,798
15	0,0604	313,2	0,00138	0,0659	3,1928	0,02094
16	0,0635	323,2	0,0060	0,0691	3,0940	0,08683

Tabla IX. DISPERSION DE LA CORRELACION (4) RESPECTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. (valores iniciales)

Las constantes de velocidad correspondientes son:

$$k'_{60^{\circ}\text{C}} = 7,578 \text{ (lt/mol)}^{0,85} \text{ hr.}^{-1}$$

$$k'_{70^{\circ}\text{C}} = 31,15 \quad "$$

$$k'_{50^{\circ}\text{C}} = 1,689 \quad "$$

$$k'_{40^{\circ}\text{C}} = 0,3421 \quad "$$

Corrida	r'	r_0	Desviación absoluta	Desviación relativa
	Mol/lt.hr.	mol/lt.hr.	mol/lt.hr.	%
1	0,002839	0,00316	- 0,000321	- 11,31
2	0,005984	0,00592	+ 0,000064	+ 1,07
3	0,01161	0,0104	+ 0,00121	+ 10,42
4	0,02043	0,02094	- 0,00051	- 2,50
5	0,02127	0,0230	- 0,00173	- 8,13
6	0,03228	0,03382	- 0,00154	- 4,77
7	0,04209	0,0360	+ 0,00609	+ 14,47
8	0,006241	0,0057	+ 0,000541	+ 8,67
9	0,1344	0,148	- 0,0136	- 10,12
14	0,1420	0,141	+ 0,0010	+ 0,70
15	0,001308	0,00138	- 0,000072	- 5,50
16	0,006783	0,0060	+ 0,000783	+ 11,54

Tabla X. CONSUMO DE PEROXIDO CORRESPONDIENTE A $x_0 = 80\%$ PARA ALGUNAS CORRIDAS

Corrida	$C_{Bz_2O_2}^{\circ}$	$C_{Cl_2}^{\circ}$	C_{RH}°	T	$k_i \cdot 10^6$	t_{x_C}	x_B
	mol/lt.	mol/lt.	mol/lt.	°C	seg. ⁻¹	hr.	%
1	0,00329	0,0524	0,0657	60	1,602	19,1	10,8
3	0,01237	0,0675	0,0657	60	1,602	6,87	3,8
14	0,0395	0,0725	0,0657	70	5,970	0,82	1,7
15	0,0395	0,0604	0,0657	40	0,087	51,0	1,6

Tabla XI. PARAMETROS CINETICOS PROMEDIO Y CONSTANTES DE VELOCIDAD EXPERIMENTALES A CONVERSION 0, 30 Y 60 %.

Nivel de conversión	\bar{b}_1	\bar{b}_2	\bar{b}_3	E'_a	$\log \bar{k}'_{60^{\circ}C}$	Límite de confianza de 95%	$\bar{k}'_{60^{\circ}C}$
%	Kcal/mol						$(\frac{lt}{mol})^{0,78} h^{-1}$
0,0	0,87	0,91	-6,927	31,7	0,791	0,753 0,829	6,18
30,0	"	"	"	"	0,855	0,832 0,879	7,17
60,0	"	"	"	"	0,936	0,892 0,979	8,62

Tabla XII. PRINCIPALES MODELOS CINETICOS CONSIDERADOS

L.C. = longitud de cadena

	<u>Mecanismo</u>	<u>Ecuación Cinética</u>
(I)	$\text{Bz}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_1} 2 \text{BzO}\cdot$ $\text{BzO}\cdot + \text{RH} \xrightarrow{k_2} \text{BzOH} + \text{R}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{RCl} + \text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{RH} \xrightarrow{k_4} \text{ClH} + \text{R}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{RO}_2\cdot \text{ (poco activo)}$	$r = 2 k_1 \frac{k_3}{k_5} \frac{C_{\text{Bz}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{O}_2}}$
(II)	$\text{---} \xrightarrow{k_1} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_2} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_3} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_4} \text{---}$ $\text{Cl}\cdot + \text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{productos}$	$r = 2 \frac{k_1 k_4}{k_5} \frac{C_{\text{Bz}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{RH}}}{C_{\text{O}_2}}$ <p style="text-align: center;">(para L.C. $\gg 1$)</p>
(III)	$\text{---} \xrightarrow{k_1} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_2} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_3} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_4} \text{---}$ $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \xrightarrow{k_5''} \text{R}_2$	$r = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5''}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (C_{\text{Bz}_2\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{Cl}_2}$
(IV)	$\text{---} \xrightarrow{k_1} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_2} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_3} \text{---}$ $\text{---} \xrightarrow{k_4} \text{---}$ $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \xrightarrow{k_5''} \text{Cl}_2$	$r = k_4 \left(\frac{k_1}{k_5''}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (C_{\text{Bz}_2\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{RH}}$ <p style="text-align: center;">(para L.C. $\gg 1$)</p>
(V)	$\text{Bz}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_1} 2 \text{BzO}\cdot$ $\text{BzO}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_2'} \text{BzOCl} + \text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{RH} \xrightarrow{k_4} \text{ClH} + \text{R}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{RCl} + \text{Cl}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{RO}_2\cdot \text{ (poco activo)}$	$r = 2 k_1 \frac{k_3}{k_5} \frac{C_{\text{Bz}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{O}_2}}$ <p style="text-align: center;">(para L.C. $\gg 1$)</p>

Tabla XIII.- DATOS EXPERIMENTALES, CONCENTRACION DE CLORO - TIEMPO

Corrida
Nº

1	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1048		0,0832		0,0679		0,0465		0,01075
			0,0924		0,0759		0,0609		0,01195	
	t (hr.)	0,00	2,00	3,50	5,00	6,50	8,00	11,33	23,10	23,20
2	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1212		0,1038		0,0882		0,0688		0,0474
			0,1127		0,09630		0,0777		0,0523	0,0306
	t (hr.)	0,00	0,75	1,50	2,25	3,00	4,00	5,00	6,50	7,50 9,87
3	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1348		0,1138		0,0906		0,0643		0,0189
			0,1248		0,1028		0,0792		0,0477	
	t (hr.)	0,00	0,50	1,03	1,50	2,28	3,00	3,75	5,08	7,58
4	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1580		0,1180		0,0708		0,0318		0,0191
			0,1370		0,0943		0,0554		0,0245	
	t (hr.)	0,00	0,50	1,00	1,667	2,50	3,00	4,10	4,50	5,00
5	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1340		0,0937		0,0702		0,0668		0,0400
			0,1110		0,0772		0,0639		0,0508	0,0293
	t (hr.)	0,00	0,50	1,00	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	3,00 3,50
6	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1346		0,0922		0,0579		0,0268		0,0048
			0,1147		0,0756		0,0461		0,0168	
	t (hr.)	0,00	0,33	0,66	1,00	1,33	1,66	2,33	2,66	3,00
7	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,4790		0,3750		0,2870		0,1900		0,1358
			0,4290		0,3315		0,2325		0,1700	
	t (hr.)	0,00	0,75	1,50	2,25	3,00	4,00	5,00	6,00	6,75
8	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,0668		0,0495		0,0358		0,0228		0,0145
			0,0582		0,0425		0,0296		0,0164	0,0137
	t (hr.)	0,00	0,75	1,50	2,25	3,00	3,75	4,50	5,25	5,75 6,25

Tabla XIII.- Continuación

Corrida

Nº

9	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,587	0,455	0,351	0,266	0,162				
	t (hr.)	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	2,00	2,50
10	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1324	0,1248	0,1041	0,0733	0,0019				
	t (hr.)	0,0	0,5	1,0	2,5	4,0	6,0	8,0	24,0	24,0
11	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1166	0,1007	0,0717	0,0510	0,0327				
	t (hr.)	0,00	0,50	1,00	2,00	3,10	4,00	5,00	6,60	7,40
12	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1270	0,1102	0,0873	0,0646	0,0450				
	t (hr.)	0,00	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,50	7,33	8,25
13	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1190	0,0981	0,0688	0,0457	0,0218				
	t (hr.)	0,00	0,50	1,00	1,75	2,75	3,50	4,25	5,25	6,25
14	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1450	0,1040	0,0729	0,0482	0,0350				
	t (hr.)	0,00	0,083	0,167	0,250	0,333	0,417	0,500	0,667	
15	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1208	0,0980	0,0871	0,0674	0,0260				
	t (hr.)	0,00	4,50	7,66	13,66	13,84	22,17	22,33	31,0	46,70
16	C_{Cl_2} (eq./lt)	0,1270	0,1078	0,0811	0,0618	0,0523				
	t (hr.)	0,00	1,00	2,00	3,25	4,25	5,50	6,50	7,50	

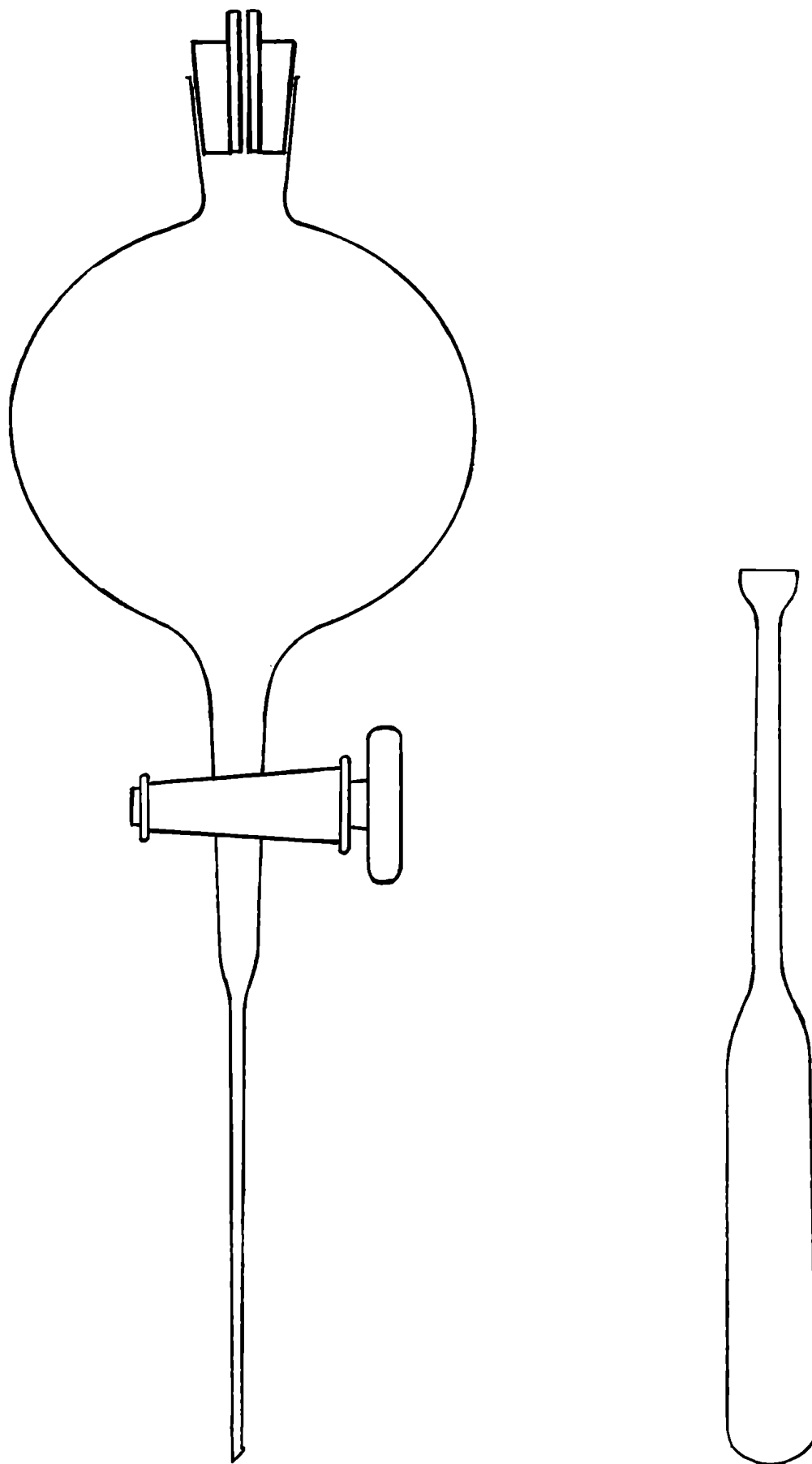


Fig. 1. AMPOLLA DE DESCARGA Y TUBO DE REACCION.

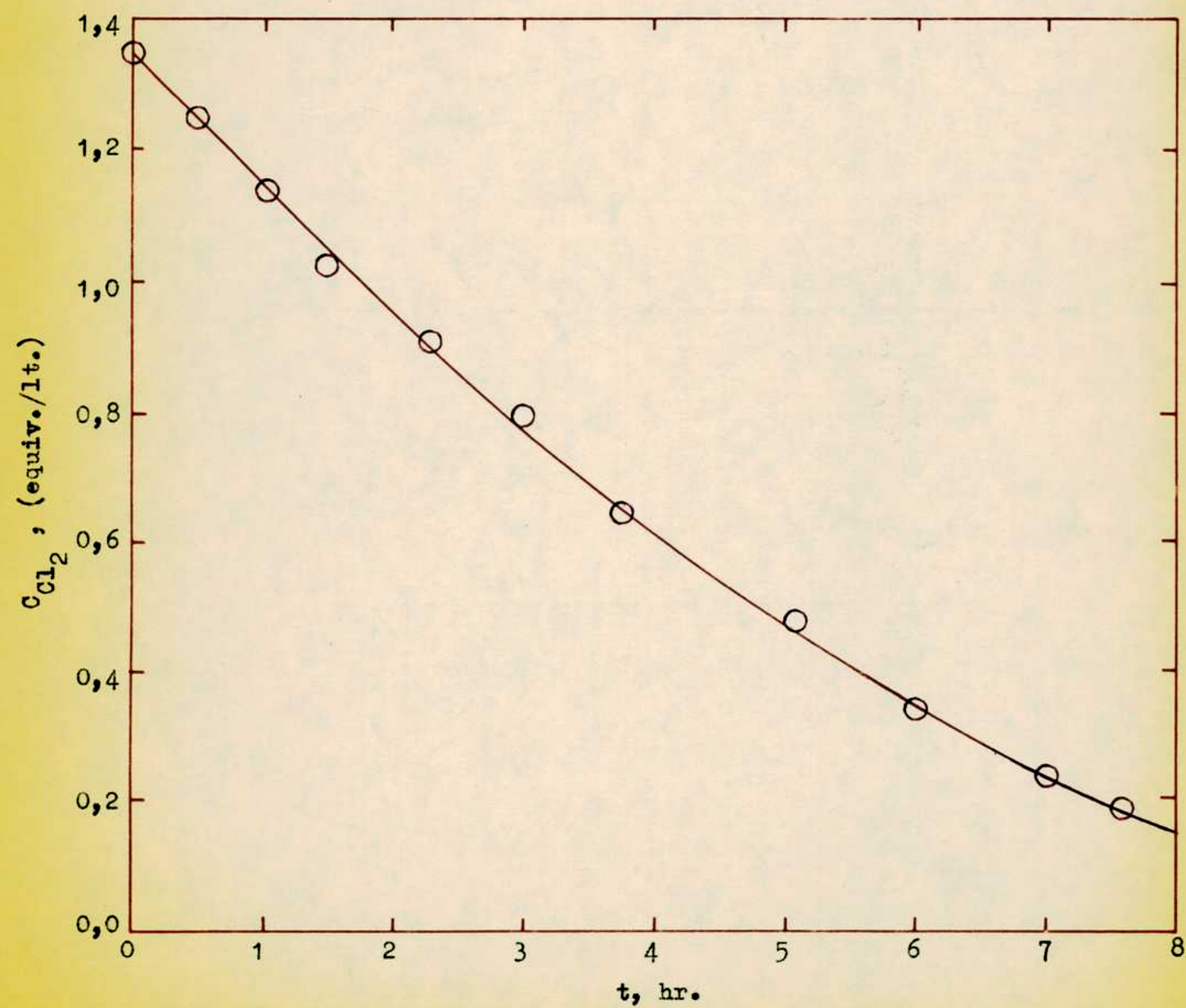
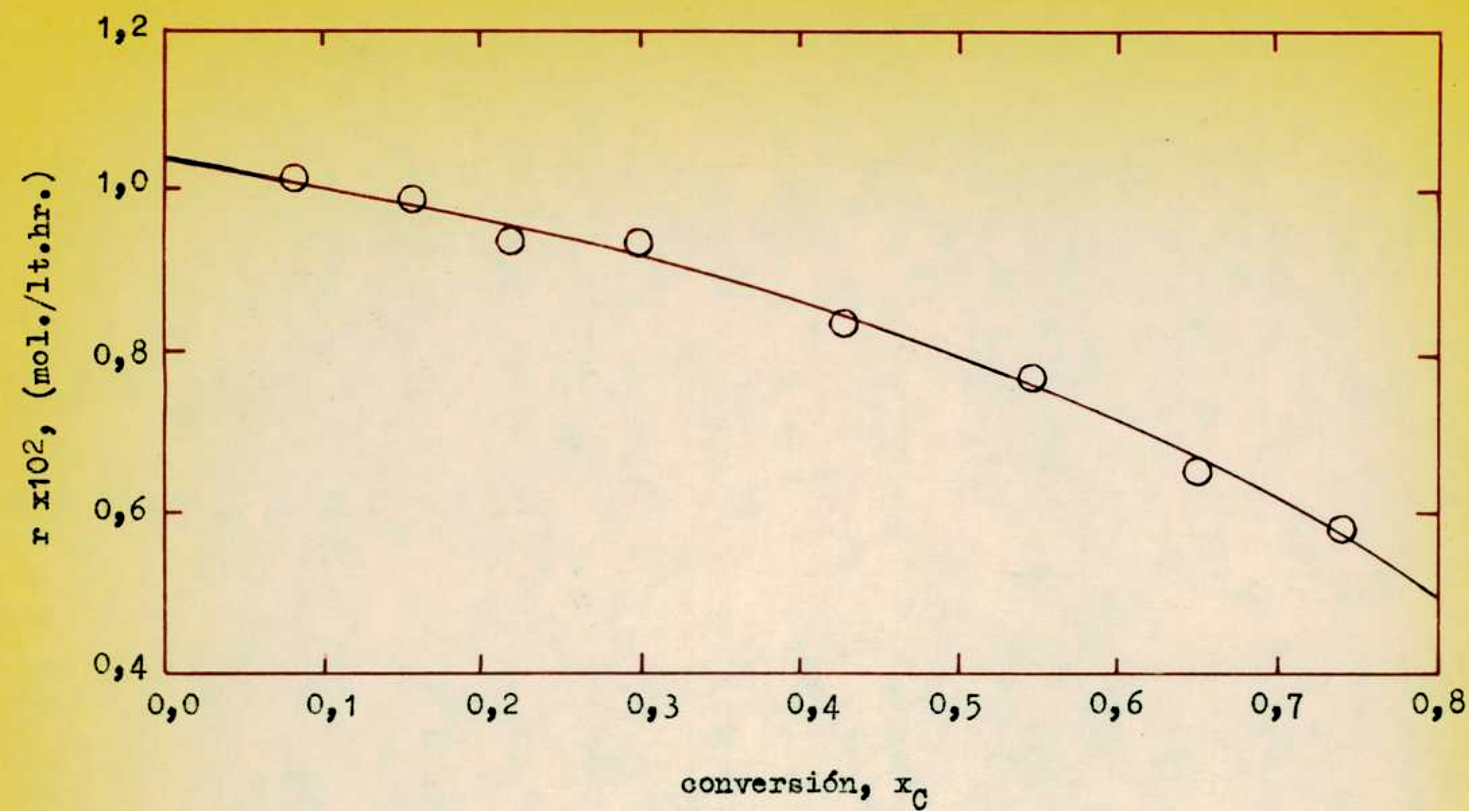


Fig. 2. CURVAS EXPERIMENTALES DE REACCION. (corrida 3)

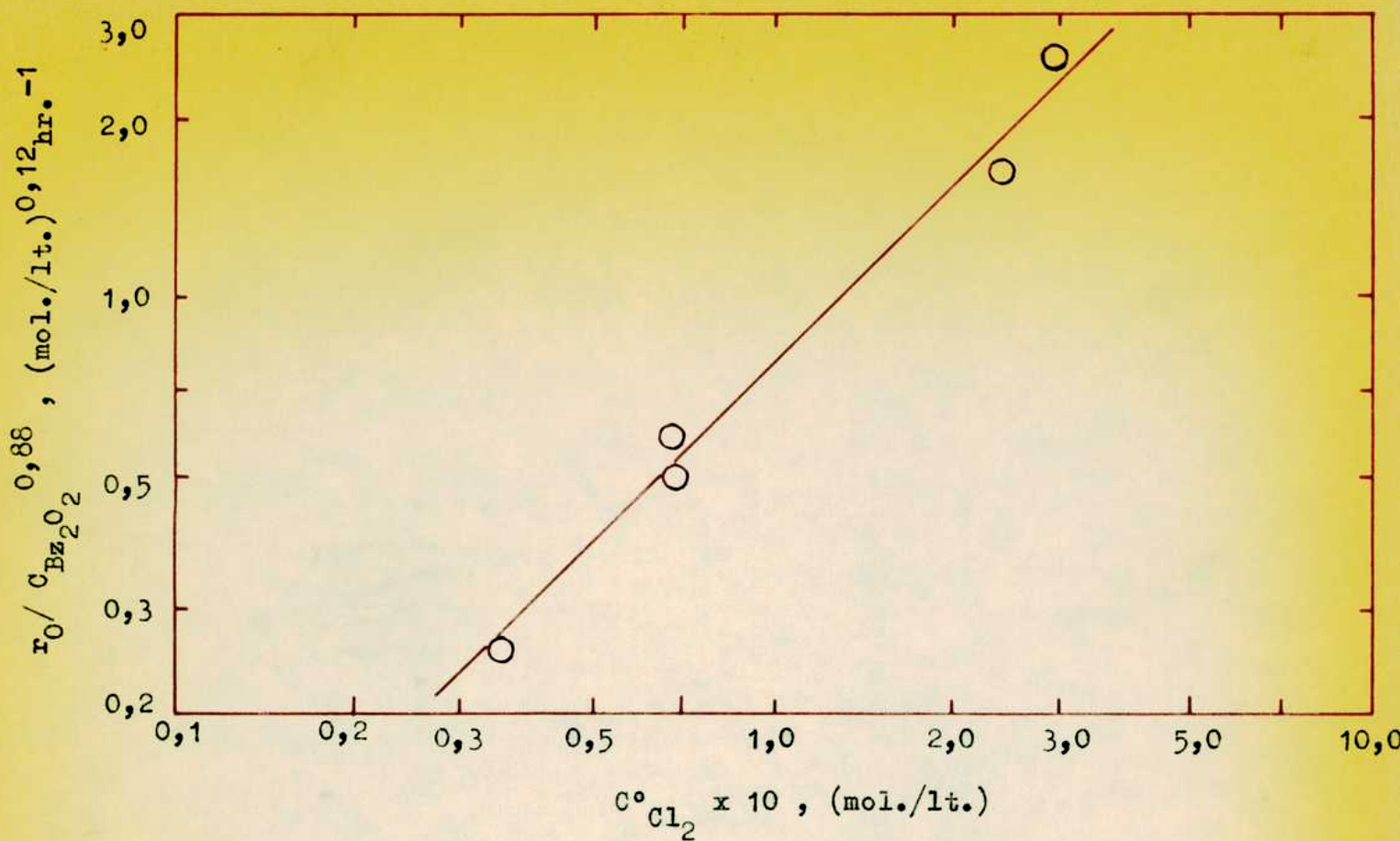


Fig. 3. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE CLORO SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION.
(valores iniciales)

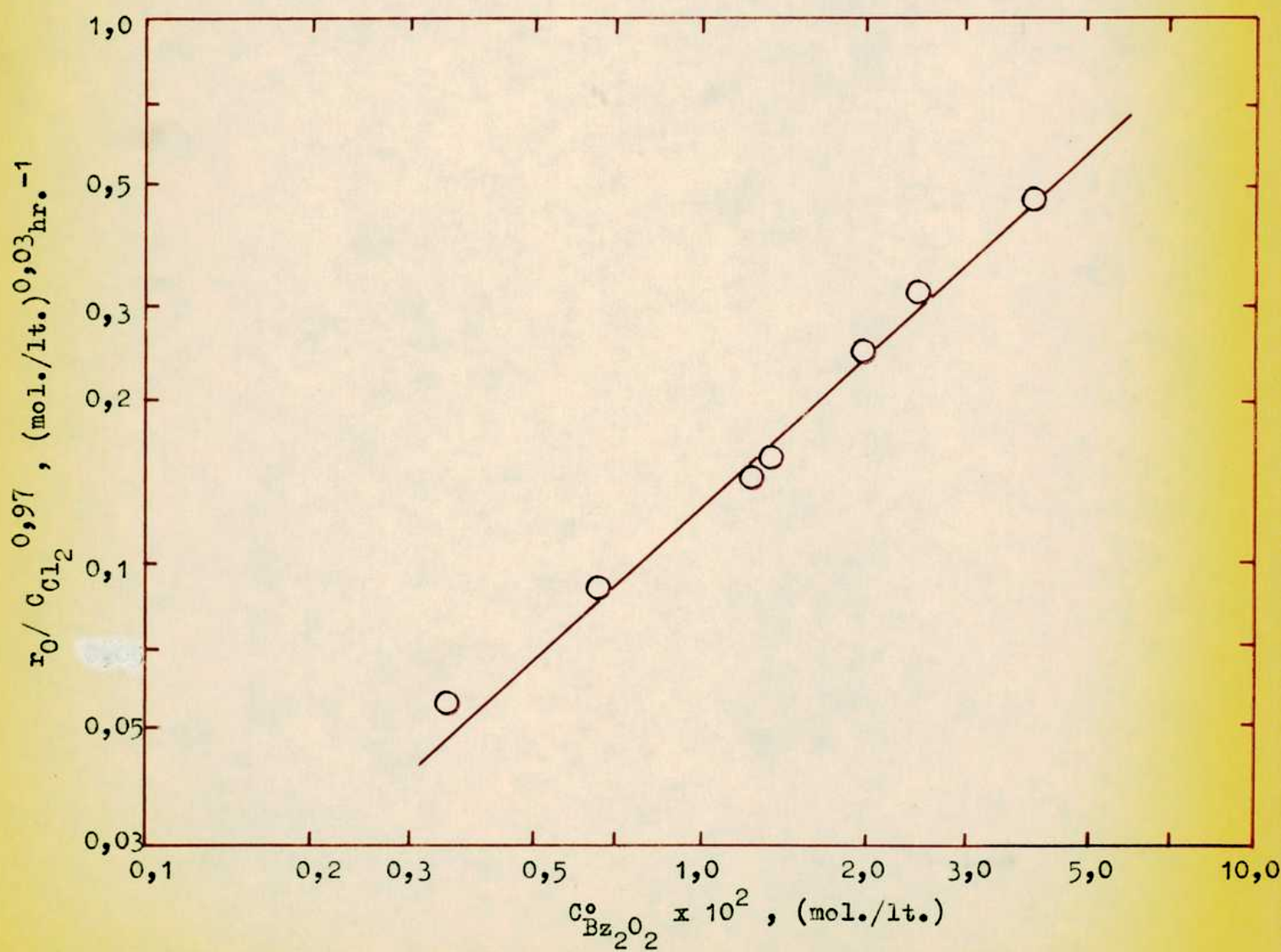


Fig. 4. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE PEROXIDO SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION.
(valores iniciales)

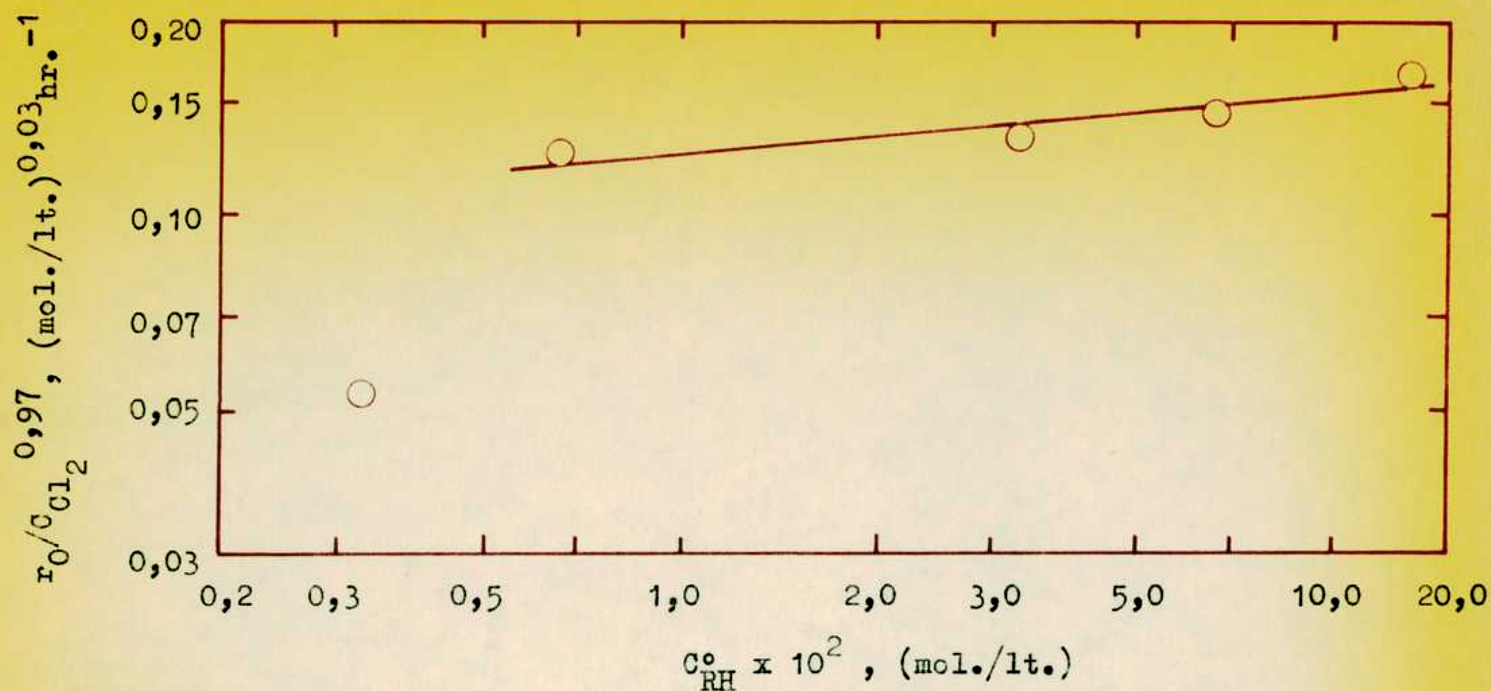


Fig. 5. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ACIDO ESTEARICO SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION. (valores iniciales)

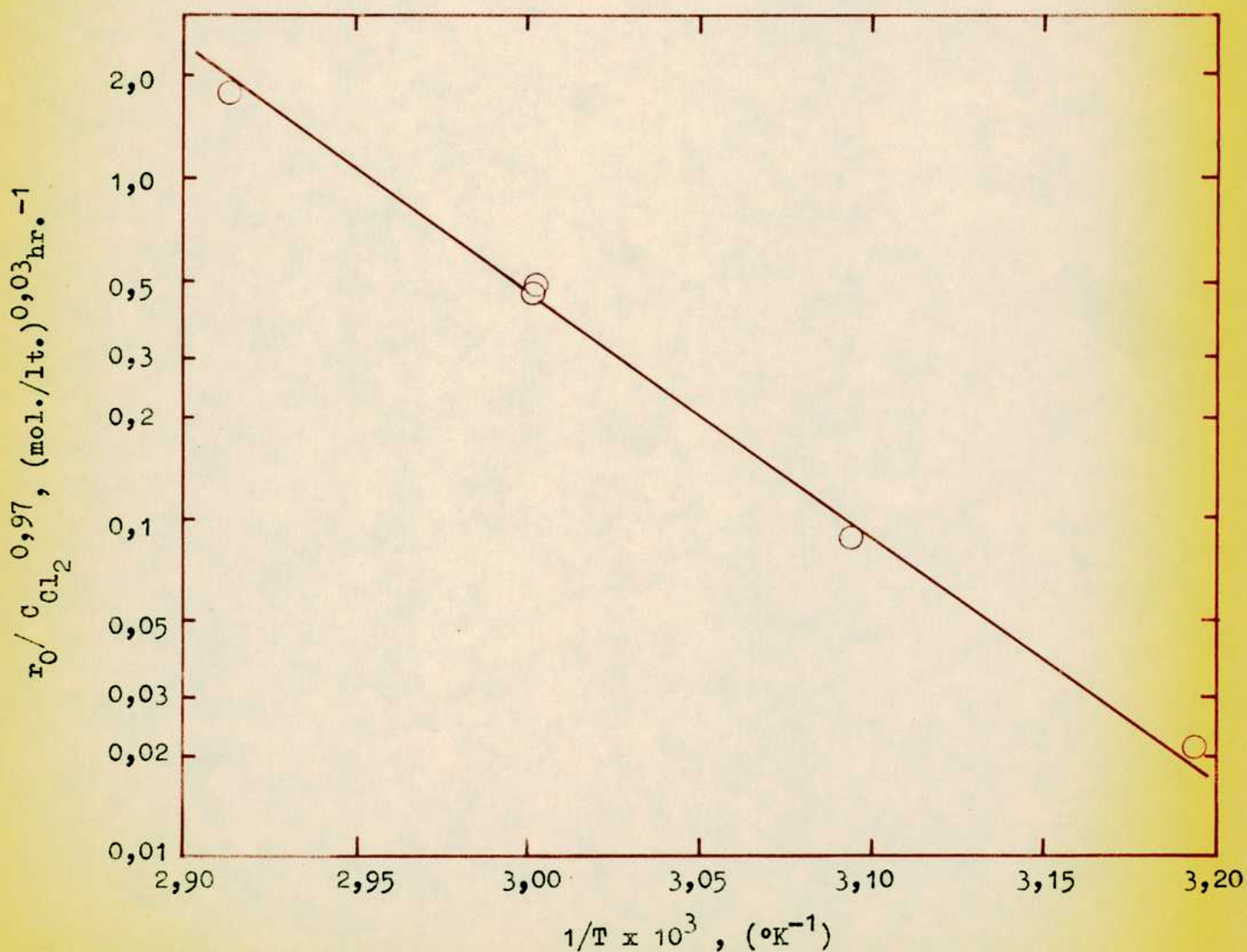


Fig. 6. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION. (valores iniciales)

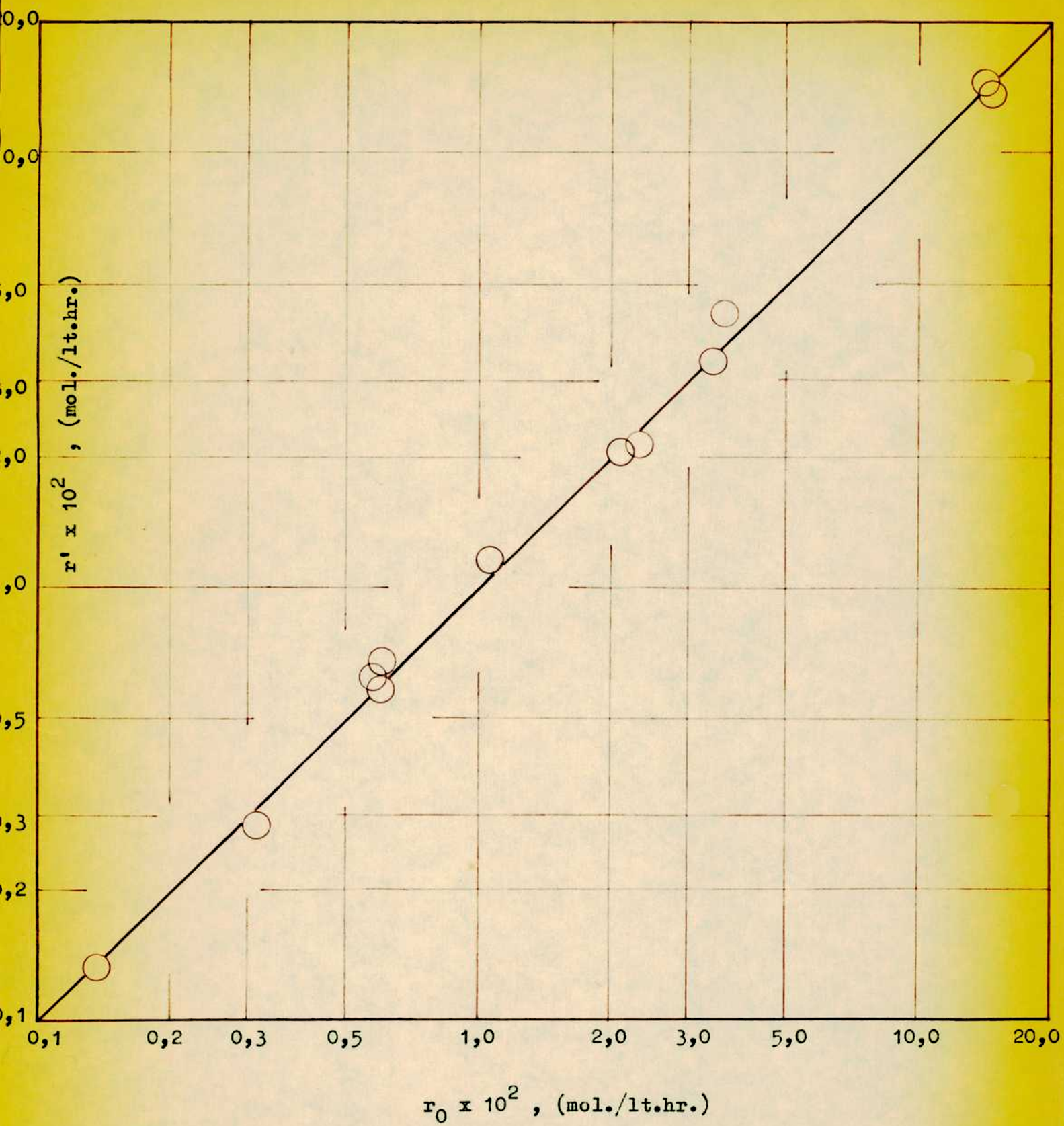


Fig. 7. VELOCIDAD DE REACCION PREDICHA POR CORRELACION vs. VELOCIDAD DE REACCION EXPERIMENTAL. (valores iniciales)

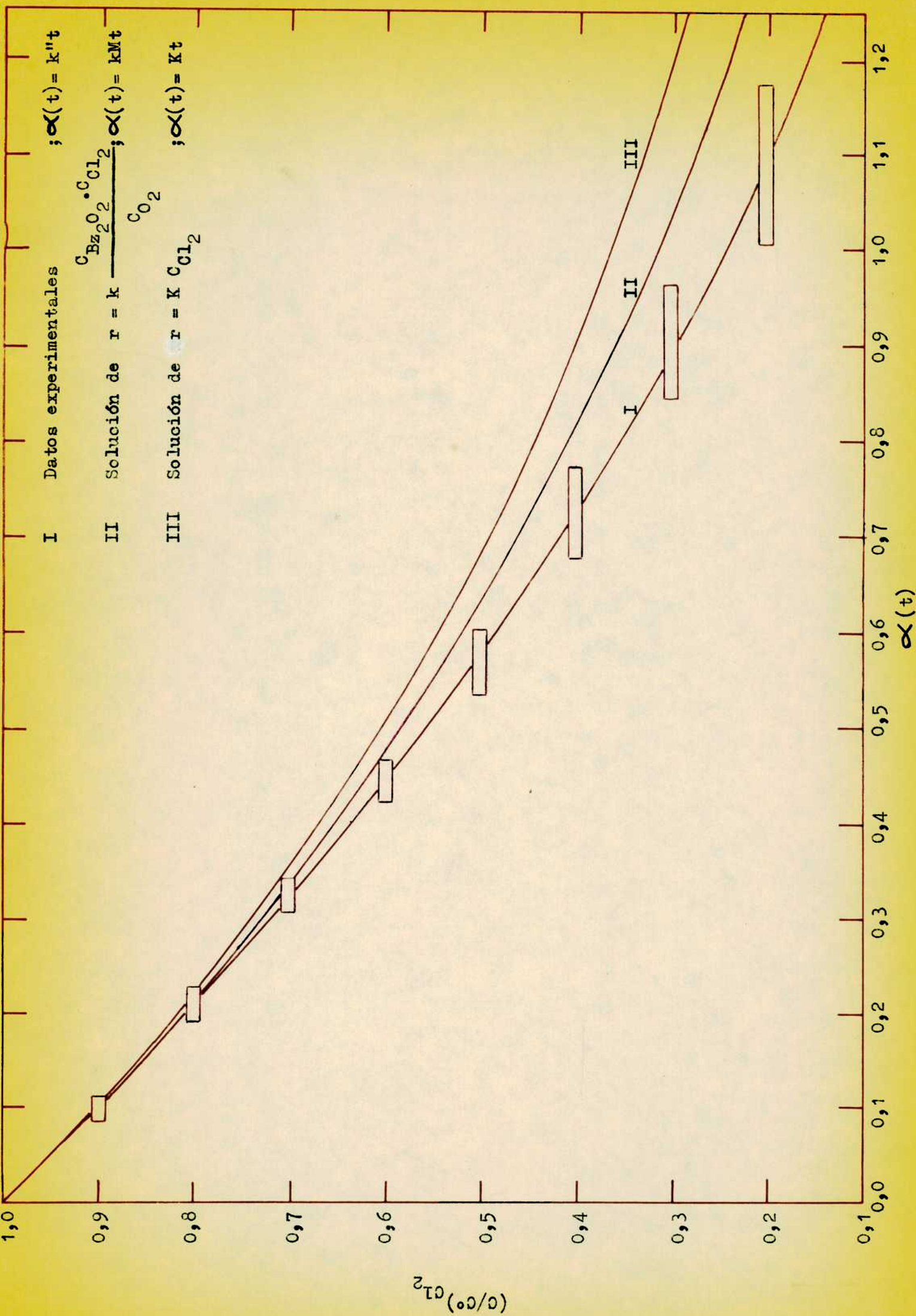


Fig. 8. CURVA EXPERIMENTAL DE REACCION Y SOLUCION DEL MODELO TEORICO ELEGIDO.

A P E N D I C E IREGRESION MULTIPLE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES - METODOLOGIA UTILIZADA

El objetivo del cálculo es determinar los parámetros cinéticos de la siguiente ecuación de velocidad:

$$r' = A'_0 \cdot e^{-E'_a/RT} \cdot (C_B)^{b_1} \cdot (C_C)^{b_2} \quad (1)$$

a tres niveles de conversión de cloro: 0, 30 y 60 %, utilizando los datos experimentales de las Tablas I, II y III respectivamente.

La expresión (1) se puede linealizar tomando logaritmos en ambos miembros, resultando:

$$\log r' = \log A'_0 + b_1 \cdot \log C_B + b_2 \cdot \log C_C - \frac{E'_a}{2,303 R T} \quad (2)$$

Los parámetros cinéticos calculados aplicando el método de cuadrados mínimos a partir de la expresión (1) deben ser algo distintos que los calculados a partir de la (2). En el presente trabajo se decidió efectuar el cálculo a partir de la expresión (2) por dos razones:

- 1°) Simplicidad en el cálculo.
- 2°) Al efectuar la regresión con el método de cuadrados mínimos sobre la expresión (2), se está minimizando el cuadrado de los errores absolutos de los logaritmos, lo cual significa aproximadamente minimizar el cuadrado de los errores relativos en la expresión (1). Esto está de acuerdo con el criterio seguido al tomar datos durante el trabajo experimental, en el sentido de dar, dentro de lo posible, igual peso a los errores relativos de las determinaciones.

A los efectos de la computación, la (2) se expresó en la siguiente forma:

$$Y = a + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 \quad (3)$$

donde,

$$X_1 = \log (C_B \times 10^3)$$

$$X_2 = \log (C_C \times 10^2) \quad (5)$$

$$X_3 = \frac{10^3}{T} \quad (6)$$

$$Y = \log (r \times 10^3) \quad (7)$$

$$b_3 = - \frac{E'_a}{2,303 R \times 10^3} \quad (8)$$

El cálculo se llevó a cabo utilizando una calculadora mecánica Monromatic aplicando la sistemática habitual (10), obteniéndose en forma directa los coeficientes b_1 , b_2 y b_3 y algunos parámetros estadísticos, para cada nivel de conversión, como se indica en la Tabla IV.

El cálculo del término independiente a es indirecto y depende de los valores de b_1 , b_2 y b_3 según:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i - \sum_{j=1}^3 b_j \sum_{i=1}^n X_{i,j}}{n} \quad (9)$$

para cada nivel de conversión.

Por las razones mencionadas en la Sección 6.- b), fué necesario calcular la constante de velocidad correspondiente a la expresión (1), refiriéndola a un único orden para cada reactivo, igual al promedio para las tres conversiones. Esto se llevó a cabo calculando a con la expresión (9), donde los valores de b_j son los que figuran en la Tabla XI, y teniendo en cuenta luego el cambio de variables realizado de acuerdo con:

$$\log (r \times 10^3) = a + \log(C_B \times 10^3)^{\bar{b}_1} + \log(C_C \times 10^2)^{\bar{b}_2} + \bar{b}_3 \frac{10^3}{T} \quad (10)$$

luego,

$$\log r = a - 3 + 3 \bar{b}_1 + 2 \bar{b}_2 + \log(C_B)^{\bar{b}_1} + \log(C_C)^{\bar{b}_2} + \bar{b}_3 \frac{10^3}{T} \quad (11)$$

Homologando la (11) con la (2):

$$\log A'_0 = a - 3 + 3 \bar{b}_1 + 2 \bar{b}_2 \quad (12)$$

La constante de velocidad a 60 °C, referida a los órdenes promedio está definida por:

$$\log \bar{k}'_{60^\circ} = \log \bar{A}'_0 + \bar{b}_3 \frac{10^3}{333,2} \quad (13)$$

luego, con (12) en (13):

$$\log \bar{k}'_{60^\circ} = a - 3 + 3 \bar{b}_1 + 2 \bar{b}_2 + \bar{b}_3 \frac{10^3}{333,2} \quad (14)$$

Los valores de \bar{k}'_{60° , calculados con la ecuación (14), están dados en la Tabla XI.

Los límites de confianza de \bar{k}'_{60° , calculados sobre los logaritmos de la misma fueron estimados de acuerdo al siguiente criterio: como la constante de velocidad es el valor de la velocidad de reacción cuando las concentraciones valen 1, su determinación con los datos de concentración experimentales significa una extrapolación desde una zona de concentraciones del orden de 10^{-2} hasta 1. Si bien el valor de la constante de velocidad calculado por el método de cuadrados mínimos en esas condiciones es correcto, los límites de confianza correspondientes varían mucho al pasar de la zona donde se poseen datos a la zona extrapolada.

Por este motivo, para ese cálculo se efectuó un corrimiento de las variables respecto del origen en la siguiente forma:

$$X'_1 = X_1 - \bar{X}_1$$

$$X'_2 = X_2 - \bar{X}_2$$

para luego calcular el error standard de $\log \bar{k}'_{60^\circ}$ según:

$$s_{\log k'_{60^\circ}} = s \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}'_1{}^2}{\sum (X'_1 - \bar{X}'_1)^2} + \frac{\bar{X}'_2{}^2}{\sum (X'_2 - \bar{X}'_2)^2} + \frac{\bar{X}'_3{}^2}{\sum (X'_3 - \bar{X}'_3)^2} \right) \quad (15)$$

donde

$$X'_3 = 10^4 \frac{(333,2 - T)}{(333,2 \cdot T)} \quad (16)$$

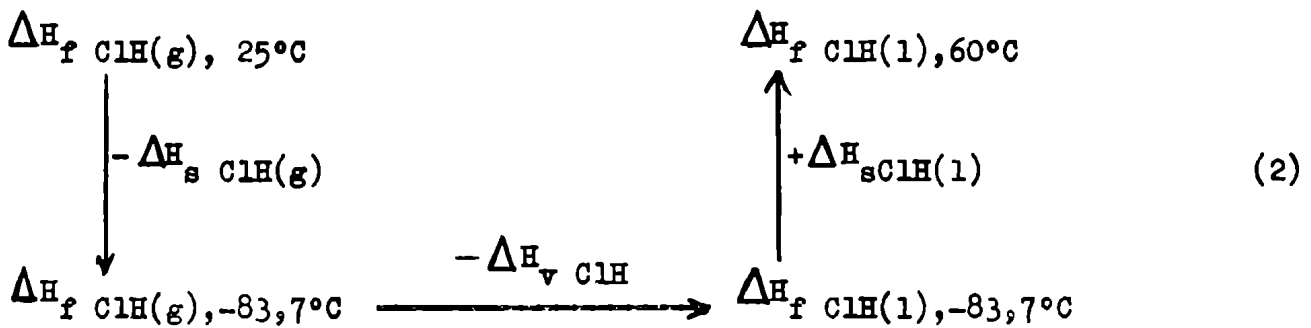
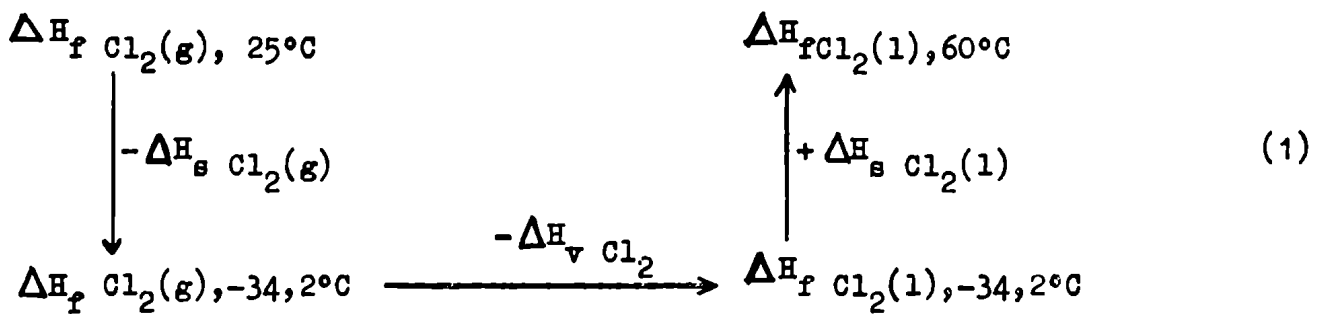
calculándose los límites de confianza en forma similar a los b_j .

A P E N D I C E II

CALCULO DEL CALOR DE REACCION A 60 °C EN FASE LIQUIDA

Se trata de calcular aproximadamente el H_R de la reacción, de acuerdo con la ecuación estequiométrica (1), Sección 2.- a), a partir de datos conocidos o estimados de los calores de formación (H_f) de las sustancias en las condiciones de trabajo.

Para ello, se plantearon los siguientes ciclos:



donde,

ΔH_s = calor sensible (Kcal/mol)

ΔH_v = calor de vaporización (Kcal/mol)

Para el RH y RCl no fué posible hacer lo mismo pues no se dispuso de datos de C_p y ΔH_v para esas sustancias. Sin embargo, por tratarse de dos sustancias estructuralmente muy similares, es razonable suponer que los valores correspondientes de ΔH_s y ΔH_v , además de ser relativamente pequeños, se compensarían aproximadamente al calcular ΔH_R , luego, se supuso:

$$\Delta H_f \text{ RCl}(\text{l}), 60^\circ\text{C} - \Delta H_f \text{ RH}(\text{l}), 60^\circ\text{C} = \Delta H_f \text{ RCl}(\text{g}), 25^\circ\text{C} - \Delta H_f \text{ RH}(\text{g}), 25^\circ\text{C} \quad (3)$$

Los valores utilizados en el cálculo son los siguientes:

	$\Delta H_f(g), 25^\circ\text{C}$	$\Delta H_v, T_b$	$C_p(g), 15^\circ\text{C}$	$C_p(l), -98^\circ\text{C}$
	Kcal/mol	Kcal/mol	cal/mol. $^\circ\text{C}$	cal/mol. $^\circ\text{C}$
ClH	- 22,06 ^(a)	3,6 ^(b)	7,1 ^(c)	15,2 ^(c)
Cl ₂	0,00	4,8 ^(b)	8,2 ^(c)	16,3 ^(c)
RH	- 186,0 ^(d)	-	-	-
RC1	- 197,2 ^(d)	-	-	-

(a) Referencia (16)

(b) Referencia (17)

(c) Int. Crit. Tables, Vol. 5

(d) Estimado por contribución de grupos.

Los valores de $\Delta H_s = C_p \Delta t$ para el Cl₂ y el ClH son muy pequeños y además se compensan. Luego, de acuerdo con los ciclos (1) y (2), reemplazando valores, se tiene:

$$\Delta H_f \text{ ClH}(l), 60^\circ\text{C} = -26,86 \text{ Kcal/mol} \quad (4)$$

$$\Delta H_f \text{ Cl}_2(l), 60^\circ\text{C} = -3,6 \text{ Kcal/mol} \quad (5)$$

con la suposición indicada por la ecuación (3):

$$\Delta H_f \text{ HCl}(l), 60^\circ\text{C} - \Delta H_f \text{ RH}(l), 60^\circ\text{C} = - 11,2 \text{ Kcal/mol} \quad (6)$$

Finalmente el valor para el calor de reacción resulta, aproximadamente:

$$\Delta H_R (l), 60^\circ\text{C} = -35 \text{ Kcal/mol} \quad (7)$$

A P E N D I C E III

ESTIMACION DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO EN LA MEZCLA DE REACCION

a) Concentración inicial

La concentración inicial de O_2 en la mezcla de reacción es función de su solubilidad en tetracloruro de carbono y de su presión parcial en la recámara de aire en contacto con el mismo a temperatura ambiente. Es decir, aproximadamente:

$$N_2 = \frac{p_{O_2}}{p_{O_1}} \cdot N_1, \text{ donde } N_1 \text{ y } N_2 \text{ son fracciones molares.}$$

Para valores muy bajos de concentración, también se puede escribir:

$$C_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_1}} C_{O_1} \quad (1)$$

donde C_{O_1} es la concentración (solubilidad) cuando $p_{O_1} = 760$ mm.

Por otra parte,

$$p_{O_2} = 0,21 p_{\text{aire}} \quad (2)$$

pero p_{aire} , en las condiciones de trabajo, puede estimarse como:

$$p_{\text{aire}} = p_{\text{atm}} - p_{\text{v Cl}_4\text{C}} - \bar{p}_{\text{Cl}_2} \quad (3)$$

El valor de \bar{p}_{Cl_2} debe calcularse para el valor medio experimental de la concentración inicial de Cl_2 , es decir $\bar{C}_{\text{Cl}_2}^0 = 0,0778$ mol/lit. Aplicando una relación similar a la (1) para el cloro, se obtiene, aproximadamente, a 19 °C:

$$\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 46 \text{ mm.} \quad (4)$$

Por otra parte, de Perry, pág. 3-49, a 18 °C:

$$p_{\text{v Cl}_4\text{C}} = 80 \text{ mm.} \quad (5)$$

Finalmente, el valor de $p_{atm.}$ en lugar de trabajo es, en promedio:

$$p_{atm} = 716 \text{ mm.} \quad (6)$$

Con (4), (5) y (6) en (3):

$$p_{aire} = 590 \text{ mm.} \quad (7)$$

Reemplazando (7) en (2):

$$p_{O_2} = 122 \text{ mm.} \quad (8)$$

La solubilidad del O_2 en tetracloruro de carbono se tomó del Int. Crit. Tables, Vol. 3, a $17,8^\circ C$ y es:

$$C_{O_1} = 0,23 \text{ lt}_{O_2} \text{ (STC)/lt solvente} = 0,0103 \text{ mol/lt} \quad (9)$$

Reemplazando $p_{O_1} = 760 \text{ mm.}$, (8) y (9) en (1):

$$C_{O_2}^0 = 0,001593 \text{ mol/lt.}$$

b) Concentración a conversiones 30 y 60 %

La concentración de O_2 para estos valores de conversión se calculó a partir de la relación deducida en la Sección 7.- :

$$C_C^0 x_O = C_B^0 x_B, \text{ de donde:}$$

$$C_O = C_O^0 - C_B^0 x_B \quad (10)$$

Con la aproximación dada por la ecuación (41), Sección 7.- , la (10) queda:

$$C_O = C_O^0 - C_B^0 k_1 t \quad (11)$$

donde t es el correspondiente a cada corrida, para cada nivel de conversión.

A P E N D I C E I V

AGREGADOS

Sección 3, página 8.-

Se determinó experimentalmente que no se producía reacción entre el cloro y el peróxido de benzoflona en las condiciones de trabajo. Para ello, se preparó una mezcla de cloro y peróxido de concentración inicial conocida que se introdujo en el baño termostático a 60°C. Se analizó el contenido de cloro luego de 3 horas, encontrándose que su concentración era igual que la inicial, dentro del error experimental.

Asimismo, se determinó que no había reacción entre el cloro y el ácido esteárico en ausencia de iniciador (peróxido de benzoflona) para las condiciones de temperatura cubiertas en el trabajo.

Sección 6.- b), página 22.-

Tiempo de Inducción: La aproximación de estado estacionario es válida cuando los intermediarios que propagan la reacción alcanzan su concentración estacionaria, lo cual no se cumple en el instante inicial de la reacción, pues los mismos recién comienzan a formarse. Como la expresión empírica de la velocidad de reacción fué determinada al origen, podrían surgir dudas acerca de la validez del modelo teórico elegido en cuanto a que en su desarrollo se hace uso de la aproximación de estado estacionario.

Sin embargo, el período de inducción (tiempo necesario para que los intermediarios alcancen su concentración estacionaria) para este tipo de reacciones suele ser muy bajo. A continuación se presenta un cálculo estimativo del mismo para la reacción estudiada.

Benson² establece en forma aproximada que el tiempo total de inducción es de 4 a 10 veces el tiempo mínimo, necesario para que el reactivo A, que origina el primer portador de cadena, M_1 , se convierta una cantidad a_1 (%),

²Benson, S. W., "The foundations of Chemical Kinetics", pág. 53, McGraw-Hill (1960)

donde a_1 está dado por,

$$a_1 = \frac{M_1 \cdot A}{A} \quad (1)$$

con $M_1 \text{ eq}$ = concentración estacionaria de M_1

Si se supone que A varía poco durante el período de inducción,

$$a_1 = \frac{M_1 \text{ eq}}{A_0} \quad (2)$$

En el caso de la reacción estudiada, el reactivo que origina el primer portador es NH_3 , y el portador originado, R , como se observa según el paso (2) del mecanismo elegido. La concentración estacionaria de R está dada por la ecuación (17), página 21, en la forma, $C_{\text{R}} = 2 \frac{k_1}{k_3} \frac{C_{\text{B}_2\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}}$.

y suponiendo que las concentraciones no varían apreciablemente durante el tiempo de inducción,

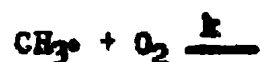
$$C_{\text{R}} = 2 \frac{k_1 C_{\text{B}_2\text{O}_2}}{k_3 C_{\text{O}_2}} = 2 \frac{k_1}{k_3} \cdot M \quad (3)$$

Tomando el valor máximo de M , indicado en la página 28, $M=24,78$,

$$C_{\text{R}} = 20 \frac{k_1}{k_3} \quad (4)$$

El valor de k_1 se puede tomar de la tabla I, para 60°C , $k_1 = 1,6 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Un orden de magnitud para el valor de k_3 puede obtenerse de la reacción,



para cuya constante, Trotman Dickenson¹ da la siguiente expresión:

$$k = 10^{10,9} \exp(-500/RT), \text{ (cm}^3/\text{mol. seg)} \quad (5)$$

resultando para 60°C , $k = 10^{11} \text{ (cm}^3/\text{mol. seg)}$. Tomando este valor como estimación de k_3 y con el valor de k_1 , la ecuación (4) resulta,

$$C_{\text{R}} = 0,8 \times 10^{-12} \text{ mol/litro} \quad (6)$$

luego, NH_3 debe convertirse, por ejemplo para la corrida (3),

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{0,8 \times 10^{-12}}{0,0697} \times 100 = 10^{-9} \% , \text{ como mínimo para que R alcance su}$$

concentración estacionaria. El tiempo correspondiente a esta conversión puede obtenerse de la curva C_{Cl_2} vs. t , donde las concentraciones iniciales de cloro y ácido esteárico son aproximadamente iguales. El período de inducción será entonces de 4 a 10 veces ese tiempo. Se puede observar que es despreciable.

¹Trotman Dickenson, A. F., "Gas Kinetics", pág. 298, Intt. Sc. Pub. (1955)