UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas

CINETICA Y MECANISMO DE LA
DESCOMPOSICION TERMICA DEL
DIPEROXIDO DE BENZOFENONA
EN SOLUCION DE BENCENO.

Eduardo Jorge Borkowski

845(2)

1989

autor

B-6-1989
72991 53432

El presente trabajo de tesis se realizó bajo la dirección del Dr. Lázaro F. R. Cafferata en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al Grado Académico de Doctor en Ciencias Químicas de la U.N.L.P.

La Plata, Marzo de 1989.

845 (2)
autor

1-6-89
72992

53492

Agradecimientos

- Al Dr. L. F. R. Cafferata, por su constante guía y permanente estímulo, sin cuya paciencia y comprensión de mis limitaciones, no hubiera sido posible concretar este trabajo.
- A mis compañeros de trabajo, en particular a la Lic. Ester Svartman y a la Dra. M. V. Mirífico, por su amistad y desinteresada colaboración.
- A las autoridades del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), que brindaron generosamente las instalaciones del mismo para desarrollar mis tareas.
- Al Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD), cuyo apoyo económico permitió la realización de esta tesis.
- A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y de la Universidad Nacional de La Plata, que pusieron a mi disposición la infraestructura necesaria.
- A las autoridades de la Universidad Nacional de San Luis, y de su Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, quienes facilitaron por los medios a su alcance mi permanencia en La Plata.
- Al Dr. F. H. Ferretti y al Dr. J. Kavka.
- A todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mis padres

Fe de erratas

Pag.	Ref.	SE LEE	DEBERIA LEERSE
43	Tabla II.3	mol. kg sol ⁻¹	g . kg sol ⁻¹
45	Tabla III.1	[DPCB] x 10 ⁻³	[DPCB] x 10 ³
62	linea 1	birradical	radical
65	Ec. (3)

65	Ec. (4)	(Ph-C ₆ H ₆)	(Ph-C ₆ H ₆)'
----	---------	-------------------------------------	--------------------------------------

<u>INDICE GENERAL</u>	<u>Página</u>
Capítulo I: Introducción. Objetivos del	
presente trabajo	1
I.1- Introducción	2
I.2- Objetivos del presente trabajo	11
Capítulo II: Parte experimental	12
II.1- Purificación de solventes y reac-	
tivos	13
II.2- Preparación del 3,3,6,6-tetra-	
fenil-1,2,4,5- tetraoxano	15
II.3- Breve descripción de los equipos	
utilizados	19
II.4- Métodos de análisis	22
II.5- Métodos cinéticos	34
II.6- Métodos de cálculo	35
Capítulo III: Resultados obtenidos en la des-	
composición térmica del DPCB en	
solución de benceno	44
III.1- Análisis de productos	45
III.2- Influencia de la concentración	
inicial de DPCB sobre la ciné-	
tica. Orden de la reacción	46
III.3- Experiencias cinéticas a tem-	
peratura constante	48
III.4- Experiencias cinéticas a tem-	
peratura programada	52

III.5- Parámetros de la ecuación de Arrhenius	56
Capítulo IV: Discusión de los resultados	60
IV.1 - Resultados cinéticos. Análisis de los productos y mecanismo de la reacción..	61
IV.2 - Comparación de los resultados obtenidos utilizando los dos métodos cinéticos ensayados en este trabajo.....	66
Capítulo V: Conclusiones	71
Capítulo VI: Apéndices	74
A-1: Curvas de calibración de DPCB y benzofenona por espectroscopía IR	75
A-2: Curva de calibración de benzofenona por C.G.L.	81
A-3: Factores de descomposición de DPCB en la cámara de inyección del cromatógrafo (C.G.L.)	84
A-4: Método de regresión lineal	87
A-5: Método de regresión polinomial	92
A-6: Método de regresión polinomial sin término independiente. Programa utilizado en las experiencias a temperatura programada. Programa de simulación de datos para experiencias a temperatura programada	95
Capítulo VI: Bibliografía	106

INDICE DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Contenido</u>	<u>Página</u>
II.2	Esquema del generador electrolítico de O_2/O_3	18
II.3	Esquema del baño utilizado para las experiencias a temperatura programada.	19
II.4.A	Cromatograma típico.....	27
II.4.B.1	Espectro IR de DPCB en solución bencénica (10.4×10^{-3} mol.kg sol $^{-1}$) en la zona 1333 - 400 cm $^{-1}$. Celda KBr, 0.5 mm, Referencia: benceno; PERKIN - ELMER 337; Gain x 4.....	31
II.4.B.2	Espectro IR de benzofenona en solución bencénica (22.2×10^{-3} mol. kg sol $^{-1}$) en la zona 1333 - 400 cm $^{-1}$. Celda KBr, 0.5 mm; Ref.: benceno; PERKIN - ELMER 337; Gain x 4.....	32
II.4.B.3	Espectro IR de la solución proveniente de la descomposición térmica del DPCB en solución bencénica a 130 $^{\circ}$ C. t(min): 1062. Concentración inicial: 17.2×10^{-3} mol. kg sol $^{-1}$; Celda KBr, 0.5 mm; Ref.: benceno. PERKIN - ELMER 337; Gain x 4.....	33

II.5.1	Esquema del sistema utilizado para el llenado de las "ampollas".....	35
II.6.1	Variación de la temperatura del baño calefaccionado en función del tiempo.	42
III.2	Representaciones $\ln[DPCB]$ vs. t correspondientes a la descomposición térmica del DPCB en benceno a 150.3 ± 0.1 °C.....	48
III.5	Representación de la ec. de Arrhenius para las corridas a temperatura constante y programada.....	58
IV.2.1	Representación gráfica de la ec. de Arrhenius. Corridas a temperatura constante. (C1 - C5).....	66
IV.2.2.a	Representación gráfica de la ec. de Arrhenius. Corrida P1 (temperatura programada).....	67
IV.2.2.b	Representación gráfica de la ec. de Arrhenius. Corrida P2 (temperatura programada).....	68
IV.2.2.c	Representación gráfica de la ec. de Arrhenius. Corrida P3 (temperatura programada).....	68
IV.2.2.d	Representación gráfica de la ec. de Arrhenius. Corrida P4 (temperatura programada).....	69
A-1.1	Aplicación del método de la línea base. (Esquema).....	75

A-2.1	Curva de calibración de benzofenona (C.G.L.).....	83
A-4.1	Función de ajuste de datos experimen- tales.....	88

INDICE DE TABLAS

<u>Tabla</u>	<u>Contenido</u>	<u>Página</u>
II.1	Valores de E_a/R y de $\ln A$ calculados a partir de datos simulados con el programa TEORY.....	41
II.2	Incidencia del número de datos (n) en los valores calculados de E_a y de $\ln A$ para $t_c^{\circ}C(t) = a + b.t$; $a=130^{\circ}C$; $b=0.1^{\circ}C/min$	41
II.3	Datos de la Cinética de la descomposición térmica del DPDA (3×10^{-3} mol. kg sol $^{-1}$) en solución de benceno. Temperatura programada.....	43
III.1	Productos no gaseosos de la termólisis del DPCB a conversión total en solución bencénica. (Rendimientos molares).	45
III.2	Descomposición térmica del DPCB ($150.3 \pm 0.1^{\circ}C$ en solución bencénica. Datos cinéticos para distintas concentraciones iniciales.....	47
III.3	Datos cinéticos de la descomposición térmica del DPCB [$(6-15) \times 10^{-3}$] en solución de benceno. (TEMPERATURA CONSTANTE).....	51
III.4	Planilla (parcial) de los datos experimentales (Corrida P2).....	53

III.5	Datos cinéticos de la descomposición del DPCB [$(6 - 15) \times 10^{-3}$ mol. kg sol ⁻¹] en solución de benceno. (TEMPERATURA PROGRAMADA).....	55
III.6	Descomposición térmica del DPCB en solución bencénica. Datos cinéticos para la ecuación de Arrhenius. temperatura constante y temperatura programada).....	57
III.7	Descomposición térmica del DPCB en benceno. Comparación de los resultados obtenidos por los distintos métodos.	58
IV.1	Parámetros de activación de la termólisis de diperoxidos cíclicos derivados de cetonas en solución bencénica.	62
IV.2	Parámetros de activación de la termólisis del DPCB en solución bencénica. Temperatura programada.....	70
A-1.1	Datos experimentales para las curvas de calibración del DPCB.....	76
A-1.2	Datos experimentales para las curvas de calibración de benzofenona.....	77
A-1.3	Curvas de calibración de benzofenona. Espectroscopía IR.....	79
A-1.4	Curvas de calibración de DPCB. Espectroscopía IR.....	80

A-2	Datos experimentales para la curva de calibración de benzofenona (C.G.L.)...	82
A-3	Factores de descomposición del DPCB en la cámara de inyección (0.8 - 1.70 $\times 10^{-3}$ mol. kg sol ⁻¹).....	86

I: Introducción. Objetivos del presente trabajo.

I.1- Introducción

I.1.1- Generalidades

El término "peróxidos derivados de cetonas" se utiliza para describir a los productos que se obtuvieron originalmente a partir de cetonas y peróxido de hidrógeno e incluye, entre otras, moléculas con estructuras de los siguientes tipos:

Dado que el tema de este trabajo concierne en particular al diperoxido cíclico de benzofenona [I, $R = R' = \text{Ph}$, 3,3,6,6-tetrafenil - 1,2,4,5-tetraoxano], DPCB, la búsqueda bibliográfica correspondiente se ha efectuado únicamente en relación a los diperoxidos cíclicos derivados

de cetonas (I).

Varios autores han descripto técnicas para la obtención de estos compuestos ^{1,2,3,4,5} siendo la más recomendada la que utiliza para tal fin la reacción de la cetona correspondiente con una cantidad equimolar (o también un pequeño exceso) de peróxido de hidrógeno de alta concentración, en acetonitrilo como solvente, y ácido sulfúrico, a bajas temperaturas (-20 a -10 °C). Esta técnica ha sido usada ^{3,6} para obtener los diperoxidos de ciclohexanona [R = R' = (CH₂)₅], acetona [R = R' = CH₃], pinacolona, 1 - fenilpropan - 2 - ona, acetofenona, 2 - metilciclohexanona, dibencilcetona, 1,3 - di - p - tolilpropan - 2 - ona, y 2,2 - dimetil - ciclohexanona. En el caso de la obtención del diperoxido de 1,5 - difenilpentan - 3 - ona, el procedimiento origina también el bis(hidroperoxi)peróxido (II), con R = R' = PhCH₂CH₂, el cual puede ser separado por la técnica denominada "del tetraacetato de plomo"^{7,8,9}.

Los estudios conformacionales de las moléculas de estos diperoxidos, que se han realizado por difracción de rayos X y por H.N.M.R.^{4-6,10} indican la conformación "silla" como la preferida para el anillo del 1,2,4,5 - tetraoxano. También se han realizado estudios de E.M. de estos compuestos¹¹, concluyéndose que aún en ausencia del ión molecular pueden ser identificados por dicha técnica. El anillo del tetraoxano resulta menos estable al impacto electrónico que el grupo fenilo pero mucho más que el radical ciclohexilo.

Cuando la técnica general de obtención mencionada se aplica a cetonas aromáticas se produce principalmente una oxidación del tipo Baeyer-Villiger¹², lo que explica el bajo rendimiento (7%) obtenido en el caso de la acetofenona⁴⁻⁶. Por esta razón los diperoxidos cíclicos derivados de cetonas aromáticas se obtienen preferentemente por ozonólisis de los alquenos adecuados, según las técnicas descritas por Marvel & Nichols², Milas, Davis & Nolan¹ y por Cadogan, Hey & Sanderson³.

El diperoxido cíclico de benzofenona, DPCB, fue preparado originalmente por Kohler & Richtmayer¹³ mediante la ozonólisis de trifeniletileno. Otros autores lo han sintetizado haciendo pasar una corriente de oxígeno ozonizado a través de soluciones que contenían alternativamente 1,1-difenil-etileno, tetrafeniletileno¹⁴, 1,2-difenil-etil-etileno y 1,1-difenil-2-metiletileno. Kambara et al^{15,16} informaron la preparación del DPCB por oxidación de benzofenona y de tiobenzofenona con peróxido de hidrógeno pero le asignan al mismo un punto de fusión de 70°C. Por su parte, Diltthey, Inkel & Stephan¹⁷ obtuvieron por este método benzoato de fenilo (p.f. 70 - 71°C), aunque la acetona, la ciclohexanona y otras cetonas similares dan origen a los diperoxidos esperados. El DPCB se ha obtenido también en la fotooxidación de benzonitrilo^{18,19,20}.

El punto de fusión del DPCB informado en la bibliografía varía entre 206.5-207.5 y 214.5-215.5 °C, ámbito que se debería²⁻⁴ a diferencias en el tamaño de los cristales estudiados, la velocidad de calentamiento y, en alguna

medida, al solvente utilizado en la purificación por recristalización. Se ha comprobado también que este compuesto, mantenido durante 5 min. a la temperatura de su punto de fusión, produce fundamentalmente benzofenona¹⁴. El DPCB no libera I_2 del KI en varios solventes^{2,21} ni afecta las soluciones de hidroquinona en benceno o en mezclas dioxano-agua. Por otra parte, resulta estable después de calentarlo a ebullición con solución acuosa de KOH al 4%. Se ha estudiado también la reacción del DPCB (y de otros diperoxidos análogos) con solución de $SbCl_5$ en CH_2Cl_2 a 20°C (30 min.) obteniéndose un rendimiento molar respecto a los esperados de 98% de benzofenona y 92 % de benzoato de fenilo²².

Algunos de estos diperoxidos derivados de cetonas han encontrado usos industriales, e.g. el diperoxido cíclico de ciclohexanona [I, $R = R' = (CH_2)_6$] y los de otras cicloalcanonas, se utilizan como iniciadores en las reacciones de obtención de hidrocarburos macrocíclicos y de algunas lactonas²³. El diperoxido cíclico de acetona [I, $R = R' = CH_3$] ha sido ensayado como aditivo antidetonante a las naftas combustibles²⁴.

I.1.2- La descomposición térmica en solución de los diperoxidos cíclicos derivados de cetonas.

Las reacciones de descomposición térmica de algunos diperoxidos cíclicos derivados de cetonas se han estudiado a través del análisis de sus productos de

reacción^{6,3}, y en algunos casos también mediante investigaciones cinéticas detalladas^{25-27,28}.

Los productos de estas reacciones en solución de benceno se clasifican en: 1) Productos cuya presencia podría explicarse por un mecanismo de tipo concertado, e.g. cetona y oxígeno y 2) Productos que implicarían otro tipo de mecanismo, e.g. benzoato de fenilo, bifenilo, etc. Las proporciones en que cada tipo de esos productos aparecen en las reacciones de descomposición de los distintos diperoxidos son variables, dependiendo de la temperatura del experimento, del compuesto de origen y de su concentración en la solución^{4,6}.

Sin embargo, se ha propuesto^{6,25-27,28} el siguiente mecanismo general para justificar los resultados obtenidos en la termólisis de estas sustancias:

Esquema 1:

sugiriéndose también que la extensión en que se produce la vía (a) es una función inversa de la estabilidad de los radicales formados en la (b). De esta manera se explica que el rendimiento molar de la cetona correspondiente disminuya desde un 95 - 98 % del total esperado en el caso del DPCB hasta un 2 % en el caso del diperóxido cíclico de di - bencil - cetona.

Por otra parte, Cafferata et al^{25.4} han demostrado la validez del mecanismo enunciado en el caso del diperóxido cíclico de acetona, DPDA, determinando los parámetros de activación de su termólisis en solución bencénica, lo que permite a los autores descartar un mecanismo de tipo concertado para esta descomposición, por comparación de dichos parámetros con los resultantes de cálculos teóricos de la energía de activación de la homólisis unimolecular.

Cadogan et al⁵ estudiaron la descomposición térmica del DPCB en p-cimeno y en nitrobenzono, encontrando benzoato de fenilo y ácido benzoico como productos de la reacción. Estos autores sugieren que la aparición de estos compuestos podría explicarse por la formación de un birradical intermediario del tipo (B):

el cual sufriría un posterior reordenamiento. Nonhebel et al²⁶ descartan esta posibilidad en base a que si esta hipótesis fuera válida, en el caso de los diperoxidos cíclicos de alquil fenil cetonas debería esperarse que el radical análogo formado en estos casos, (C), experimentara un reordenamiento similar para dar los alcanonatos correspondientes, los cuales no han sido observados experimentalmente²⁶.

En el caso particular de la descomposición térmica del DPCB en solución bencénica Nonhebel et al²⁶ postulan un mecanismo del tipo general ya mencionado (esquema 2)

Esquema 2:

en el cual el peróxido de benzoilo proveniente de la ruptura del enlace C-C del birradical intermediario se descompondría dando exclusivamente radicales fenilo y dióxido de carbono. Sin embargo cuando la reacción se lleva a cabo en nitrobenzeno o en p-cimeno, aparece²⁷ como producto de reacción benzoato de fenilo, el cual se interpreta como producto de la descomposición del peróxido de dibenzoilo intermediario^{27,28}.

Las pequeñas cantidades de fenol observadas han sido explicadas por la interacción entre radicales fenilo y oxígeno, ^{27,30,31,32} en tanto se postula que el bifenilo se forma por reacción entre los primeros y el solvente. Estas postulaciones se apoyan en que la descomposición térmica del diperoxido cíclico de 4,4' - dimetil - benzofenona [I, R = R' = 4 - CH₃ - Ph] en benceno origina 4 - metil - bifenilo como producto de reacción, pero no 4,4' - dimetil - bifenilo, el cual sería esperado si la reacción se produjese en la "caja de solvente", entre los correspondientes radicales fenilo. Estos, de acuerdo a la postulación, serían también inhábiles para atacar el DPCB remanente²⁸⁻³⁰.

I.1.3- Algunas consideraciones sobre los métodos de estudio de la cinética de las reacciones de descomposición térmica.

En el caso de los diperoxidos cíclicos de acetona²⁸⁻³⁰ y de acetofenona²⁸⁻³⁰, la obtención de los datos cinéticos correspondientes se ha realizado utilizando el método clásico para determinar las constantes de velocidad y los parámetros de activación de reacciones en solución, efectuando las experiencias correspondientes a temperatura constante.

También han sido desarrollados métodos que permiten obtener los parámetros cinéticos realizando experimentos con programación de su temperatura en el tiempo^{33,34,35} ya que la constante de velocidad instantánea es la pendiente de la función que describe la variación de la concentración

de un reactivo, $[R]$, (o producto) con el tiempo $Cr(t)$ dividida por la concentración del mismo elevada al exponente correspondiente:

$$k = \frac{-d[Cr(t)]/dt}{[R]^n} \quad (I.1.1)$$

Si la temperatura del sistema de reacción cambia durante el experimento, la constante de velocidad medida en cada instante, será la correspondiente a cada temperatura. Este valor puede obtenerse derivando la función $Cr(t)$ en forma analítica (lo cual implica conocerla), o en forma "gráfica". En este último caso puede ajustarse $Cr(t)$ mediante una función aproximada y calcularse numéricamente el valor de la pendiente.

Wold & Ahlberg³³ utilizaron para este fin polinomios de tercer grado los cuales eran ajustados a la serie de datos experimentales usando 31 de ellos para calcular el valor de la derivada en el punto 16-ésimo. Los valores de la misma fueron introducidos en la expresión I.1.1 para determinar la constante de velocidad de reacción. Posteriormente Wold³⁴ empleó una "spline function" para ajustar y diferenciar la curva concentración vs. tiempo. En forma análoga al método original se utilizaron polinomios de tercer grado pero imponiéndoles restricciones adicionales que permitían un mejor ajuste. Si bien este procedimiento es interesante, presenta la desventaja de requerir una gran cantidad de datos, no siempre accesibles en la realización

práctica de un estudio cinético.

Mason & Lorimer³⁰, por su parte, han empleado para ajustar la función $Cr(t)$, un polinomio de segundo grado en experimentos en los que la variación de la temperatura con el tiempo fue estrictamente lineal. Esta condición es, en algunos casos, imposible de lograr ó, al menos, inconveniente, dependiendo esto último del grado de conversión que se desee alcanzar del reactivo y de los valores de la constante de velocidad de la reacción considerada, a las distintas temperaturas.

I.2- Objetivos del presente trabajo

El presente trabajo tiene como principal objetivo aportar información cinética y de análisis de productos que conduzca a la determinación del mecanismo de la termólisis en solución bencénica del diperoóxido cíclico de benzofenona (DPCB), estableciendo al mismo tiempo los parámetros de activación de la descomposición unimolecular. También se propone desarrollar un método general de evaluación de dichos parámetros en experiencias cinéticas con programación de la temperatura que simultáneamente requiera el menor número posible de datos y sea independiente de la función que describe la variación de la temperatura con el tiempo de reacción.

II: Parte experimental

II.1- Purificación de solventes y reactivos.

II.1.1- Solventes.

Eter etílico:

Eter etílico comercial fue tratado varias veces con una solución acuosa de bisulfito de sodio (7%), a fin de eliminar los compuestos peróxídicos presentes *ver nota 1*. Luego se adicionó CaCl_2 anhidro dejándose en reposo durante 24 hs. Una vez filtrado se agregaron pequeños trozos de Na metálico, destilándose fraccionadamente.

n-Hexano:

El solvente comercial (500 ml) fue tratado varias veces a temperatura ambiente con alícuotas de 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, hasta no observar oscurecimiento de la fase ácida. Luego de decantar se lavó con agua hasta eliminar la acidez al tornasol. Se agregó CaCl_2 anhidro dejándolo en reposo durante una noche. Se filtró y destiló sobre sodio metálico, recogiendo la fracción con punto de ebullición entre 67 y 67.5 °C. *ver nota 2*

Benceno:

Benceno, P.G.Mosconi, libre de tiofeno (confirmado esto mediante el resultado negativo del ensayo de la isatina), fue agitado varias veces con ácido sulfúrico concentrado y lavado posteriormente con agua. A continuación se lo trató con solución al 10% de NaCO_3H , lavándose luego

repetidas veces con agua. Se adicionó CaCl_2 anhidro y se lo destiló finalmente sobre sodio metálico. Intervalo de ebullición 78-79 °C, constatándose su pureza por C.G. (99.9%).

Nota 1

Los compuestos peroxídicos se detectaron de la siguiente manera: en un tubo de ensayo se colocó 1 ml de solución (5%) de KI en agua y 0.3 ml de ClH (1:5). A esta mezcla se le agregó 1 ml del éter y se agitó. La aparición de una coloración amarilla (I_2) en ambas fases indicaba la presencia de peróxidos.

II.1.2- Reactivos

Bromobenceno:

El producto comercial (Mallinckrodt, rango de ebullición 153-155 °C), se destiló a presión atmosférica, recogiendo la fracción con punto de ebullición entre 153.5 y 154.5 °C.

Acetofenona:

El producto comercial (Carlo Erba, Tít. Mín 99% C.G.L.) se destiló a presión reducida, recogiendo la fracción con intervalo de ebullición 46-47 °C, (1 torr).

Magnesio metálico para la reacción de Grignard.

Virutas de Mg de pequeño tamaño se lavaron dos

veces con éter etílico anhidro para eliminar la grasitud eventualmente presente , secándose a 100 °C en horno eléctrico durante 10 min.

II.2- Preparación del diperóxido cíclico de benzofenona (3,3,6,6-tetrafenil-1,2,4,5-tetraoxano; DPCB).

Las etapas involucradas en la síntesis de este diperóxido pueden representarse por la siguiente secuencia de reacciones:

a) Obtención del 1,1-difeniletileno

En un balón de tres bocas provisto de refrigerante a reflujo, una ampolla de decantación y agitador mecánico con cierre de mercurio, perfectamente secos, se colocaron 7.5 g (0.31 mol) de Mg en virutas y unos cristales de I₂. En la ampolla se colocó una solución de 48.4 g (0.31 mol) de bromobenceno en 120 ml de éter etílico anhidro; una porción

de ésta se agregó inicialmente al balón, el cual se calentó luego en un baño de agua hasta que la reacción hubo comenzado. En este momento se inició la agitación y se continuó agregando, gota a gota, la restante solución de bromobenceno, de modo que la reacción continuara lentamente. Una vez terminado el agregado (aprox. 1h.) se mantuvo la agitación hasta la disolución de la mayor parte del Mg. La solución adquirió entonces un color pardo rojizo intenso. A continuación se enfrió el sistema en un baño de hielo y se agregó, gota a gota y agitando, una solución de acetofenona (37 g; 0.31 mol) en éter etílico anhidro (93 ml), observándose la formación de un sólido pastoso blanco amarillento. Terminado este agregado se continuó agitando durante media hora más. Al sistema, enfriado nuevamente en un baño de hielo, se le adicionó (lentamente al principio y durante 10 min.) una solución acuosa (75 ml) de NH_4Cl (33% p/v). Se mantuvo posteriormente la agitación durante 15 min., dejándose reposar el sistema durante una noche. A la fase líquida decantada se le adicionaron los lavados del sólido con éter etílico (2 x 20 ml c/u). Se conectó un refrigerante al balón conteniendo la solución etérea, eliminándose el éter por calentamiento progresivo en baño de aceite, hasta llegar a 210 - 215 °C, temperatura que fue mantenida durante 15 min. Luego se dejó enfriar agregándose 25 ml de una solución acuosa de SO_4H_2 (20%), hirviéndose la mezcla a reflujo durante 1 h. (temperatura del baño: 130 °C). A continuación se separó la fase oleosa formada, la que fue sometida a una destilación a presión reducida, recogiendo la fracción con

intervalo de ebullición 100 - 103 °C, a 2 torr. Se obtuvieron 18 g (Rto: 15%) de un producto que resultó ser 1,1-difenil-etileno (92%, CGL; IR (NaCl, película capilar) $\nu_{\max}$ [cm⁻¹]: 3042(s), 1804(m), 1331(s), 1023(s), 898(s), 837(w), 776(s), 738(m), 704(s), lit³⁷; ¹HNMR (CDCl₃, TMS) δ 5.2(2), 7(10)}.

b) Obtención del diperóxido cíclico de benzofenona (DPCB) por ozonólisis.

Teniendo en cuenta las técnicas preparativas descriptas por Nonhebel et al ⁶ y por Marvel & Nichols², se encaró la síntesis del DPCB adoptándose el siguiente procedimiento:

A una solución de 1,1-difeniletileno (4 g; 0.01 mol) en n-hexano (15 ml) mantenida a -20 °C se le hizo burbujear una corriente de O₂ ozonizado (Fig. II.2) hasta lograr su saturación, evidenciada por el fuerte olor a ozono a la salida del burbujeador y un color azul pálido en la solución. Esta operación demandaba aproximadamente 180 min. A continuación se eliminó el exceso de ozono pasando una corriente de O₂ proveniente también del generador electrolítico. Se observó la aparición de un sólido blanco y de una pequeña capa de líquido inmiscible en la parte inferior del burbujeador-reactor. Luego de dispersar las fases sólidas y líquidas se las trasvasó a un balón de 100 ml, evaporándose los volátiles a presión reducida (aprox. 30 torr) y temperatura ambiente. Se obtuvo así un líquido oleoso

(aprox. 3 ml) que fue tomado con 6 ml de metanol, manteniéndose la dispersión a 0 °C durante 24 hs. El sólido insoluble en metanol (500 mg) se filtró y secó, extrayéndose a reflujo con una mezcla benceno-acetato de etilo (1:1). La solución obtenida se filtró y concentró a presión reducida dejándose cristalizar en la heladera (24 hs.) El sólido obtenido fue recrystalizado dos veces usando la misma mezcla de solventes. Finalmente se obtuvieron 250 mg de un producto que resultó ser diperoxido cíclico de benzofenona (p.f. 207-208 °C, lit.^{1,2}: 206-208 °C; IR (KBr, nujol) $\nu_{\max}$ [cm⁻¹]: 1314(m), 1281(s), 1187(s), 1169(m), 1019(m), 1006(m), 998(s), 918(m), 846(w), 813(w), 782.5(w), 755(s), 701(s), 642(m) lit³).

Nota 2

Los puntos de fusión o ebullición informados en este trabajo son sin corregir.

Figura II.2- Esquema del generador electrolítico de O₂/O₃.

II.3- Breve descripción de los equipos utilizados.

Baño termostático:

Marca: LAUDA; Modelo: K2

Características:

Posee un termómetro de contacto para el control de su temperatura, y una bomba impulsora que permite una circulación externa del aceite de silicona usado. Esta característica permitió, incorporando un calefactor alimentado con una tensión ajustable mediante un "Variac", acoplar un dispositivo para programar la variación de temperatura del baño (Fig. II.3).

Figura II.3- Esquema del baño utilizado para las experiencias a temperatura programada.

Termómetro digital:

Marca: LAUDA; Modelo R44/2

Características:

La precisión de las lecturas de temperatura fue de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. El bulbo de este termómetro estaba colocado en el cuerpo principal del termostato en una zona muy próxima a la ubicación de las "ampollas" utilizadas para los ensayos cinéticos.

Cromatógrafo:

Marca: HEWLETT-PACKARD; Modelo 5840 A

Características:

Estaba provisto de una columna de acero inoxidable de 1/8" d.e. y 3' de longitud, rellena con Chromosorb W impregnado con "goma de silicona" (3%), y un detector FID, utilizándose N_2 como gas portador. El equipo posee un microprocesador que permite la programación inicial de sus condiciones operativas y el cálculo de los resultados.

Espectrofotómetros:

Equipo 1:

Marca: PERKIN-ELMER; Modelo 337

Características:

Posee dos zonas de registro, $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ y $1333 - 400 \text{ cm}^{-1}$, con tres velocidades de la carta (FAST, MEDIUM Y SLOW). Este instrumento no posee una escala definida de la ganancia de su amplificador y la medida de absorbancia se realiza midiendo la altura (en centímetros) de los máximos de las bandas de absorción.

Equipo 2:

Marca: SHIMADZU; Modelo IR 435

Características:

Posee un microprocesador que permite registrar en forma digital la Absorbancia o Transmitancia cada 0.1 ó 0.5 cm^{-1} , realizando en forma automática el cambio de las redes de difracción y filtros correspondientes en la zona $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Posee también múltiples posibilidades de registro y de modificación de las condiciones operativas.

II.4- Métodos de análisis.

II.4.1- Método de análisis de productos de reacción.

El análisis (cualitativo y cuantitativo) de los productos de la termólisis total del DPCB se realizó por C.G.L. y por espectroscopía IR. En el primer caso se compararon los tiempos de retención de los productos de reacción con los correspondientes a muestras auténticas, determinados en las mismas condiciones de operación del cromatógrafo, corroborándose su identificación por espectroscopía IR. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante la técnica del patrón interno (C.G.L. naftaleno), utilizando las correspondientes curvas de calibración. (Ver III.1)

II.4.2- Determinación de DPCB.

A) Por cromatografía gas - líquido.

A.1- Fundamentos del método

Considerando que el DPCB es un sólido que prácticamente no posee una presión de vapor que permita su análisis cromatográfico en fase gaseosa (C.G.) en forma directa, es decir, por el método clásico de introducirlo en la columna del cromatógrafo, esta técnica fue desechada desde un comienzo. Sin embargo, utilizando algunas características de su reacción de descomposición térmica, se diseñó un método indirecto de determinación cuyo fundamento

se expone a continuación: El DPCB sólido se descompone a temperaturas cercanas a 200°C produciendo benzofenona como producto mayoritario (> 95% ^{4.6}), reacción que puede llevarse a cabo en la cámara de inyección del cromatógrafo, en forma bastante reproducible, de acuerdo a lo comprobado en este trabajo. En base a lo anterior, se seleccionaron condiciones de trabajo tales que el DPCB se descompusiera en dicha cámara con un rendimiento máximo de benzofenona. Esto se logró rellenando la misma con "lana de cuarzo", a fin de aumentar el tiempo de residencia del DPCB y fijando su temperatura en alrededor de 180 °C. En estas condiciones de la cámara de inyección, la estequiometría de la reacción en la que al rendimiento de benzofenona se refiere es prácticamente constante. Puesto que la reacción de descomposición del DPCB está dada por la ecuación:

y el rendimiento de benzofenona es menor que el esperado por la estequiometría indicada, se define un "factor de descomposición del DPCB a 180 °C", (f_{180}) de acuerdo con la relación:

$$f_{180} = [\text{Bf}]_{0180} / (2 \cdot [\text{DPCB}]) \quad (\text{II.1})$$

donde $[\text{Bf}]_{0180}$ es la benzofenona producida en la cámara de inyección del cromatógrafo y que proviene de una solución de

diperóxido de concentración [DPCB].

Por lo tanto:

$$[DPCB] = [Bf]_{0.100} / 2.f_{100} \quad (II.2)$$

En consecuencia, mediante una "curva de calibración" [DPCB] vs. [Bf]_{0.100}, puede determinarse la concentración de DPCB en la solución problema.

En el caso de analizar una solución de DPCB proveniente de los ensayos cinéticos, las consideraciones anteriores no pueden aplicarse directamente por cuanto en las soluciones bencénicas existe también una cierta concentración de benzofenona proveniente de la reacción estudiada, y cuyo valor es desconocido. Este inconveniente puede obviarse realizando el análisis de la solución problema en condiciones de la cámara de inyección del cromatógrafo tales que el DPCB inyectado prácticamente no experimente descomposición o bien, lo haga en una pequeña proporción que resulte reproducible. Para lograr estos requerimientos se utilizó una cámara de inyección distinta de la usada anteriormente, sin relleno y a una temperatura que se ajustó en 80 °C (Esta cámara podía intercambiarse fácilmente con la anterior para la realización de los respectivos análisis). En este último caso el "factor de descomposición del DPCB a 80 °)", f_{80} , análogamente al anterior, está dado por la siguiente expresión:

$$f_{80} = [Bf]_{0.050} / (2.[DPCB]) \quad (II.3)$$

donde $[Bf]_{000}$ es la benzofenona medida por C.G.L. Las determinaciones de los factores f_{100} y f_{00} se realizaron inyectando la misma solución bencénica de DPCB (ver Apéndice 3) en idénticas condiciones de operación del cromatógrafo, excepto la temperatura de la cámara de inyección.

Por otra parte, se determinó la curva de calibración correspondiente a benzofenona, utilizando el método del patrón interno (naftaleno). Las curvas de calibración, en las dos condiciones antes indicadas resultaron, como era de esperar, prácticamente coincidentes (ver Apéndice 2), siendo sus pendientes independientes del resto de las condiciones operativas del cromatógrafo.

A.2- Determinación del DPCB en las soluciones provenientes de los ensayos cinéticos.

Después de transcurrido un cierto tiempo en la reacción de descomposición térmica del DPCB en solución bencénica, la mezcla resultante estará compuesta principalmente por DPCB y benzofenona en concentraciones respectivamente $[DPCB]$ y $[Bf]_R$. Tratándose del análisis cromatográfico de la solución problema, en las dos condiciones operativas antes mencionadas, pueden aplicarse las ecuaciones:

$$[Bf]_{100} = [Bf]_R + [Bf]_{0100}$$

(II.4)

$$[Bf]_{00} = [Bf]_R + [Bf]_{000}$$

$[Bf]_{(T)}$, es la benzofenona total a la temperatura correspondiente de la cámara de inyección, y $[Bf]_0$ es la benzofenona producida en la descomposición del DPCB en dicha cámara.

De las expresiones anteriores y empleando las ecuaciones II.1, II.2 y II.3 se obtiene:

$$[Bf]_{180} = [Bf]_R + 2.[DPCB].f_{180} \quad (II.5)$$

$$[Bf]_{80} = [Bf]_R + 2.[DPCB].f_{80}$$

Por lo tanto:

$$[DPCB] = \frac{[Bf]_{180} - [Bf]_{80}}{2.(f_{180} - f_{80})} \quad (II.6)$$

Utilizando la metodología analítica descrita y la ecuación (II.6) correspondiente, se determinaron las concentraciones de DPCB en las soluciones provenientes de los ensayos cinéticos a distintos tiempos de reacción (ver cromatograma típico, Fig. II.4.A, y Tabla III.2).

Figura II.4.A: Cromatograma típico.

B) Por espectroscopía IR

El método utilizado para realizar el análisis cuantitativo del DPCB en las soluciones provenientes de los ensayos cinéticos por espectroscopía IR se basó en la medida de sus absorbancias, siguiendo el procedimiento de la "línea base", el cual es muy conveniente en este caso particular debido a las características del espectro IR tanto del DPCB como de la benzofenona (ver Fig. II.4.B.1 y II.4.B.2 y Apéndice A-1). Su fundamento es el siguiente:

En una solución con más de un componente, a una longitud de onda determinada, suponiendo la aditividad de sus absorbancias, puede escribirse:

$$A_{\lambda, \text{solución}} = \sum A_{\lambda, \text{componentes}} \quad (\text{II.7})$$

En este caso particular, considerando que los componentes mayoritarios de las soluciones provenientes de los ensayos cinéticos son DPCB y benzofenona, la ecuación anterior se reduce a:

$$A_{\lambda, \text{sol.}} = A_{\lambda, \text{DPCB}} + A_{\lambda, \text{Bf}} \quad (\text{II.8})$$

Por otra parte, de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer, la absorbancia de un soluto es:

$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (II.9)$$

donde:

C: concentración

l: longitud del camino óptico

ϵ : coeficiente de extinción molar ó absorptividad

Introduciendo (II.9) en (II.8), y teniendo en cuenta que la longitud del camino óptico es idéntica para ambos componentes, se obtiene:

$$A_{\lambda, sol.} = \epsilon'_{\lambda, DPCB} \cdot [DPCB] + \epsilon'_{\lambda, Bf} \cdot [Bf] \quad (II.10)$$

donde:

$$\epsilon'_{\lambda, DPCB} = \epsilon_{\lambda, DPCB} \cdot l$$

$$\epsilon'_{\lambda, Bf} = \epsilon_{\lambda, Bf} \cdot l$$

Si se conocen los valores de ϵ' de ambos componentes, a dos longitudes de onda distintas, es posible plantear un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, cuya resolución permite conocer las concentraciones involucradas.

En la práctica se eligieron las bandas de absorción a 990 cm^{-1} ($\text{O}=\text{O}$) para el diperoxido cíclico de benzofenona (ver Fig. II.4.B.1), y a 932 cm^{-1} (deformación $(\text{Ph})\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{Ph})$) para la benzofenona (ver Fig. II.4.B.2), realizándose, en base a ellas, las curvas de calibración de cada uno de estos compuestos en forma independiente con el

fin de determinar los valores de ϵ' correspondientes (ver Apéndice 1). En las condiciones de este trabajo la absorción debida a la benzofenona a 990 cm^{-1} (número de onda en el cual la absorción de DPCB es máxima) puede despreciarse (ver Fig. II.4.B.3), con lo que el cálculo de la concentración de DPCB en la mezcla de reacción se simplifica, ya que puede tratárselo como si fuera el único soluto presente. Por lo tanto, la relación entre la absorbancia de la solución, $A_{\lambda=990}$, y la concentración de DPCB puede representarse por la ecuación:

$$A_{990} = b + m.[\text{DPCB}] \quad (\text{II.11})$$

En la práctica se comprobó que los valores de "b" y de "m" dependen de la ganancia ("gain") del amplificador del instrumento utilizado (PERKIN - ELMER Mod. 337). Por esta razón, en las determinaciones de la concentración de DPCB realizadas por este método se mantuvieron fijas las condiciones instrumentales a fin de minimizar los errores debidos a este factor.

En las figuras siguientes se muestran los ~~espectros IR en solución bencénica de los compuestos prin-~~ cipales de la reacción estudiada, como así también, el espectro IR de una solución proveniente de la descomposición térmica del DPCB en el mismo solvente.

Figura II.4.B.1: Espectro IR de DPCB en solución bencénica (10.4×10^{-3} mol.kg sol $^{-1}$) en la zona 1333 - 400 cm $^{-1}$. Celda KBr, 0.5 mm, Referencia: benceno; PERKIN - ELMER 337; Gain x 4.

Figura II.4.B.2: Espectro IR de benzofenona en solución bencénica (22.2×10^{-3} mol. kg sol⁻¹) en la zona 1333 - 400 cm⁻¹. Celda KBr, 0.5 mm; Ref.: benceno; PERKIN - ELMER 337; Gain x 4.

Figura II.4.B.3: Espectro IR de la solución proveniente de la descomposición térmica del DPCB en solución bencénica a 130 °C. t(min): 1062. Concentración inicial: 17.2×10^{-3} mol. kg sol^{-1} ; Celda KBr, 0.5 mm; Ref.: benceno. PERKIN - ELMER 337; Gain x 4.

II.5- Métodos cinéticos

Los experimentos cinéticos correspondientes a la descomposición térmica del DPCB en solución bencénica se realizaron cargando con la solución inicial un cierto número de "ampollas" de la manera que se indica más adelante, y colocándolas en un baño termostático de circulación de aceite a la temperatura determinada (ensayos a temperatura constante) o bien programando la misma (ensayos con programación de la temperatura). A tiempos de reacción convenientemente elegidos, dichas ampollas eran retiradas del termostato sumergiéndoselas en un baño de agua/hielo con el fin de detener la reacción y proceder luego al análisis del DPCB. (ver # III.2 y III.3)

II.5.1- Preparación y carga de las "ampollas"

En un tubo de vidrio Pyrex (10 cm de longitud x 8 mm de diámetro externo) cerrado en un extremo, provisto de un estrangulamiento y una unión esmerilada "hembra" 10/30, se colocaba, utilizando un pipeta de punta afilada, c.a 1 ml de la solución apropiada de DPCB. Este tubo conteniendo la solución era conectado mediante la unión esmerilada a una línea de vacío provista del correspondiente "macho", y de una trampa con robinete (ver Fig. II.5.1). A continuación se sumergía el tubo en aire líquido (-190°C). Al cabo de 3 min. se abría el robinete conectándose al sistema de vacío (aprox. 10^{-3} torr), transcurrido igual período se cerraba el mismo, retirándose a continuación el aire líquido y per-

mitiendo la fusión del contenido del tubo hasta llegar a la temperatura ambiente.

Figura II.5.1: Esquema del sistema utilizado para el llenado de las "ampollas".

La secuencia congelamiento - vacío - fusión, repetida tres veces para cada tubo, permitía que los gases disueltos en la solución (aire) fueran eliminados. Al cabo de esta operación se cerraban los tubos al vacío, fundiendo el vidrio en el estrangulamiento con un soplete de gas/oxígeno.

II.6- Métodos de cálculo.

II.6.1- Cinética de la descomposición térmica del DPCB en benceno.

Se determinó aplicando una ley cinética de primer orden (ver III.2).

II.6.2- Determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius (temperatura constante).

Puesto que la ecuación de Arrhenius (II.6.1) corresponde, en su forma logarítmica, con la ecuación de una recta:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (\text{II.6.1})$$

$$y = a + b.x \quad (\text{II.6.2})$$

donde:

$$y = \ln k \quad x = 1/T$$

$$a = \ln A \quad b = -E_a/R$$

pueden calcularse sus parámetros y los errores correspondientes por medio de un análisis de regresión lineal.

II.6.2.1- Consideración de los probables errores.

En principio, puede considerarse que el error cometido en la variable independiente ($1/T$) es mucho menor que el correspondiente a la medida de k ($\ln k$). Esto satisface, por un lado, una de las suposiciones del análisis de regresión (ver Apéndice 4) y, por otro, impulsa a centrar la atención en los errores que afecten el valor de $\ln k$.

En este trabajo, las fuentes posibles de error en la determinación del valor de k y por lo tanto de $\ln k$, pueden clasificarse en: a) errores de escala, e.g. error en la medición de longitudes (altura de bandas de espectros)

para determinar la absorbancia en el método espectrofotométrico; b) errores sistemáticos, e.g. error en el cálculo de la concentración mediante una curva de calibración, ya sea en espectrofotometría como en cromatografía gaseosa; y c) errores accidentales, e.g. errores provenientes de factores aleatorios. Al respecto es posible afirmar que tanto los errores de escala como los errores sistemáticos pueden considerarse despreciables frente a los mencionados en último término.

Dentro de los errores accidentales cometidos en el método espectrofotométrico de este trabajo deben considerarse dos fuentes posibles de factores aleatorios: i) las medidas de absorbancia realizadas, las cuales acusan efectivamente una variación de este tipo (Tipo I) (ver Apéndice 1, Tablas A-1.1 y sig.), y ii) deben considerarse otros errores imponderables tales como los introducidos al cargar las "ampollas" para realizar la reacción, evaporación del solvente de las soluciones, etc., los cuales generan variaciones aleatorias en el valor de A (Tipo II).

Es necesario señalar que en la mayor parte de este trabajo los valores de la constante de velocidad de reacción resultan de una única medición para cada temperatura, de modo que la estimación del error (desviación standard) de k (ver III.5, Tabla III.6) solo involucra, en general, los errores del tipo I. Por lo tanto, en el cálculo de los parámetros de la ecuación de Arrhenius han de considerarse aquellas fórmulas del análisis de regresión en las cuales el número de mediciones individuales, m , es igual a 1. (Ver Apéndice 4).

II.6.3- Determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius (temperatura programada).

Si bien el segundo miembro de la ecuación integrada de velocidad para una reacción de orden "n" con un único reactivo puede resolverse, en las condiciones usuales de trabajo, considerando que k es constante (II.6.3),

$$\int_0^x dx/(a-x)^n = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt = k \cdot t \quad (\text{II.6.3})$$

el método con temperatura programada implica una variación controlada de la misma, resultando k, en este caso, una función del tiempo. Al efecto, existen métodos ^{33,34,35} que permiten calcular el valor de k en estas condiciones, basados en ajustar la curva concentración vs. tiempo con una parábola (o con un polinomio de tercer grado), derivando la misma y dividiendo por la concentración correspondiente:

$$k = [\partial x / \partial t] / (a-x)^n \quad (\text{II.6.4})$$

En el presente trabajo se ha considerado que la expresión rigurosa de k puede aproximarse con una serie truncada de MacLaurin:

$$k = \sum_j c_j \cdot t^j \quad (\text{II.6.5})$$

de modo que, combinándola con (II.6.1) resulta:

$$\begin{aligned} \int_0^x dx / (a-x)^n &= \int_0^t \sum_{j=0} c_j \cdot t^j dt = \\ &= \sum_{j=0} [c_j / (j+1)] \cdot t^{j+1} \end{aligned}$$

Considerando que $i = j + 1$, y que $c_i = c_j / (j+1)$ se obtiene:

$$\int_0^x dx / (a-x)^n = \sum_{i=1}^n c_i \cdot t^i \quad (\text{II.6.6})$$

A partir de esta expresión, resolviendo el primer término, y utilizando un método de cuadrados mínimos, es posible calcular los coeficientes c_i y con ellos, el valor de la constante de velocidad para cada tiempo, i.e. para cada temperatura. De esta manera, el conjunto de valores de k y T que se obtienen permiten evaluar los parámetros de la ecuación de Arrhenius (II.6.1).

El polinomio de ajuste de la curva $\int dx / (a-x)^n$ vs. t es un polinomio sin término independiente cuyo grado dependerá del nivel de aproximación que se desee obtener y del número de datos disponibles. Para este tratamiento se utilizaron cuatro programas en lenguaje FORTRAN IV que se ejecutaron en una computadora HP 1000.

El programa TEORY (ver Apéndice 7) simula valores de tiempo, temperatura y concentración teniendo como datos de entrada los parámetros de la ecuación de Arrhenius, el tiempo total de reacción, los intervalos de tiempo a considerar y los parámetros de la función de variación de la temperatura ($t_c(t)$). En base a esta última el programa calcula la temperatura correspondiente a cada tiempo y, a continuación, el valor de la constante de velocidad de reacción, k . Finalmente, realiza una integración por el método de los trapecios que, a intervalos de tiempo constantes, responde a la siguiente expresión:

$$\int_0^t k dt = \sum_{i=1}^n (k_{i-1} + k_i) \cdot \Delta t / 2 \quad (\text{II.6.7})$$

El programa RECTA (ver Apéndice 4) está basado en un método de regresión lineal por cuadrados mínimos y permite calcular el valor de la ordenada al origen, la pendiente y sus respectivas desviaciones standard, en una función lineal $y(x) = b + m.x$.

El programa POLBE realiza el ajuste, por cuadrados mínimos, de una función polinomial con término independiente, teniendo también como datos los anteriormente mencionados (ver Apéndice 5).

El programa POMBE realiza el ajuste, por cuadrados mínimos, de la curva $\ln[a/(a-x)]$ vs. t utilizando como función de ajuste un polinomio de grado "m" sin término independiente (ver Apéndice 6) y como datos de entrada los valores $a/(a-x)$, $t(\text{min})$ y $t(^{\circ}\text{C})$ correspondientes.

El método de cálculo propuesto en este trabajo fue probado en forma teórica simulando variaciones de la temperatura según distintas funciones. Se obtuvo así, suponiendo determinados valores de los parámetros de Arrhenius (E_a y $\ln A$) la variación correspondiente de k en función del tiempo, calculándose la integral por el método ya mencionado. Los valores obtenidos de $a/(a-x)$ (para el caso de una reacción de primer orden), del tiempo (t), y la temperatura (t_c), se utilizaron para probar los programas antes descriptos.

En la Tabla II.1 se indica el grado de coincidencia entre los valores calculados y los teóricos para distintas funciones de variación de la temperatura:

TABLA II.1: Valores de E_a/R y de $\ln A$ calculados a partir de datos simulados con el programa TEORY.

$E_a/R = 18150$; $\ln A = 34.342$; m : grado del pol. de ajuste

Función de variación de la temperatura	m	E_a/R_{calc}	$\ln A_{calc}$
polinomio 3 grado	5	18160	34.366
parábola	4	18120	34.262
recta	4	18170	34.617
hipérbola	4	18220	34.498

Puede comprobarse que el grado de coincidencia es satisfactorio, no dependiendo significativamente los valores de E_a/R y $\ln A$ de la función de variación de la temperatura adoptada. Sin embargo, es necesario destacar que el número de datos utilizados para dicho cálculo, incide en el valor final de E_a y de $\ln A$. Esto se muestra en la Tabla II.2:

TABLA II.2: Incidencia del número de datos (n) en los valores calculados de E_a y de $\ln A$ para $t_c = C(t) = a + b \cdot t$; $a = 130^\circ C$; $b = 0.1^\circ C/min.$

$E_a/R = 18150$; $\ln A = 34.342$; $m = 4$

n	E_a/R	$\ln A$
9	17980	33.944
10	18650	35.535
15	18200	34.459
16	18480	35.118
18	18440	35.027
30	18090	34.210
31	18330	34.755

La inexistencia de una correlación entre el número

de datos y los valores de E_a o de $\ln A$ sugiere que las diferencias en los mismos se deben a la propagación de los errores de redondeo en los cálculos computacionales.

II.6.4- Verificación experimental del método de determinación de los parámetros cinéticos a temperatura programada

A fin de verificar la aplicabilidad del método propuesto en esta Tesis se trataron de reproducir los resultados cinéticos obtenidos previamente en este laboratorio²⁰⁻²¹ para la descomposición térmica del diperoóxido cíclico de acetona (3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetraoxano, DPDA) en solución de benceno (3×10^{-3} mol. kg sol⁻¹), en ensayos a temperatura constante. En la experiencia realizada con DPDA se varió la temperatura entre 143.8 y 162.5 °C (Fig. II.6.1), adoptándose el procedimiento de muestreo, de análisis y de cálculo descritos en el presente trabajo (II.4 y II.5 y sig.).

Figura II.6.1: Variación de la temperatura del baño calefaccionado en función del tiempo.

Dado que la teoría del análisis de regresión demanda que el error en la variable independiente sea mucho menor que el error en la dependiente y considerando las dificultades inherentes al sistema manual de control de la temperatura (ver II.3), se ajustó la función de su variación con el tiempo mediante un polinomio con término independiente. Por lo tanto, en los cálculos se empleó el valor de temperatura calculada con dicha función de ajuste (ver Tabla II.3).

TABLA II.3: Datos de la Cinética de la descomposición
térmica del DPDA (3×10^{-3} mol.kg sol⁻¹) en
solución de benceno. Temperatura programada.

t min	t _{exp} °C	t _{calc} °C	[DPDA] mol.kg sol ⁻¹	(a-x)/a
0	144.57	143.79	0.506	1.000
250	155.48	155.78	0.474	0.937
340	158.36	158.33	0.449	0.886
430	160.45	160.49	0.425	0.840
520	162.50	162.63	0.388	0.766

Los valores de E_a (36360 cal.mol⁻¹) y de $\ln A$ (s⁻¹) (30.6) que resultan de introducir los datos de la Tabla II.3 en el programa POMBE, pueden compararse con los obtenidos previamente en este laboratorio²⁹⁻³⁰ (36600 cal.mol⁻¹ y 30.8, respectivamente).

III. Resultados obteni- dos en la descom- posición térmica del DPCB en bence- no.

III.1- Análisis de productos.

Los únicos productos orgánicos encontrados en la reacción estudiada fueron benzofenona, fenol y bifenilo. En una experiencia típica se cargó una "ampolla" de la manera descripta anteriormente (ver II.5), con una solución bencénica de DPCB (5.73×10^{-3} mol. kg sol⁻¹). La misma fue colocada en el termostato previamente estabilizado a la temperatura de 165 ± 1 °C, retirándosela al cabo de 17 hs. y sumergiéndosela en un baño de agua/hielo con el fin de detener la reacción. A continuación su contenido fue trasvasado a un "vial" provisto de cierre hermético, agregándosele una cantidad pesada de naftaleno. Los análisis correspondientes (C.G.L) se realizaron al menos por duplicado.

En la Tabla III.1 se presentan los rendimientos molares obtenidos en este trabajo al descomponer totalmente el DPCB (mol de producto por mol de DPCB en la solución inicial).

TABLA III.1: Productos no gaseosos de la termólisis del DPCB a conversión total en solución bencénica. (Rendimientos molares).

[DPCB] $\times 10^{-3}$ mol.kg sol ⁻¹	t(°C)	t(hs)	Benzofenona	Fenol	Bifenilo
5.73	165.1	17	1.92	0.1	0.1
14.15	165.1	17	1.97	0.1	0.1
5.73	131.1	813	1.92	0.1	0.1
14.15	131.1	813	1.84	0.1	0.1

III.2- Influencia de la concentración inicial del DPCB sobre la cinética. Orden de la reacción.

A fin de determinar la influencia de la concentración inicial del DPCB en la cinética de su descomposición térmica en solución bencénica se realizaron experiencias utilizando el método clásico a temperatura constante.

De la manera descripta en (II.5) se cargaron dos series de tres "ampollas" cada una con solución de DPCB de concentración $9.54 \times 10^{-3} \text{ mol/kg sol}^{-1}$ (serie 1) y $18.6 \times 10^{-3} \text{ mol/kg. sol}^{-1}$ (serie 2), respectivamente. Estas ampollas fueron colocadas unidas de a pares, una de cada concentración, en un baño termostático previamente estabilizado a la temperatura de $150.3 \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A distintos tiempos se extrajeron del mismo los pares de ampollas asegurándose de esta manera un mínimo error en las medidas de tiempo y temperatura correspondientes.

El contenido de cada ampolla fue analizado (C.G.L.) según la metodología descripta en (II.4.1) obteniéndose los resultados presentados en la Tabla III.2. En la Fig. III.2 se ha representado la función $\ln[\text{DPCB}]$ vs. t , correspondiente a una ley cinética de primer orden, para el caso particular de las corridas C5 y C5'.

TABLA III.2: Descomposición térmica del DPCB (150.3 + 0.1 °C en solución bencénica. Datos cinéticos para distintas concentraciones iniciales.

Corrida	t (min)	[DPCB] x 10 ⁺³ mol.kg sol ⁻¹	ln(a-x)
C5	0	9.54	-4.652
	270	7.82	-4.851
	540	4.91	-5.316
	1080	3.45	-5.669
k x 10 ³ (s ⁻¹)			1.60 (r=0.980)
C5'	0	18.6	-3.985
	270	15.1	-4.193
	540	11.8	-4.440
	1080	6.7	-5.006
k X 10 ³ (s ⁻¹)			1.56 (r=0.995)

Figura III.2: Representaciones $\ln[\text{DPCB}]$ vs. t correspondientes a la descomposición térmica del DPCB en benceno a 150.3 ± 0.1 °C.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que, al menos a una de las temperaturas investigadas (150 °C) y en el ámbito de concentraciones estudiado en este trabajo $(9.5 - 18.6) \times 10^{-3} \text{ mol.kg sol}^{-1}$, la reacción de descomposición del DPCB en solución bencénica cumple una ley cinética de primer orden hasta más de una vida media (aproximadamente un 67% de descomposición).

III.3- Experiencias cinéticas a temperatura constante.

En la Tabla III.3 se presentan los resultados provenientes de las experiencias cinéticas realizadas

utilizando ya sea el método espectrofotométrico (IR) como el cromatográfico (C.G.L.) de análisis cuantitativo del DPCB existente en las soluciones pirolizadas a temperatura constante. El tratamiento realizado de los datos se indica con los correspondientes a la corrida C1:

De la manera descripta en II.5 se cargaron 8 "ampollas" con una solución bencénica de DPCB (6.61×10^{-3} mol. kg sol $^{-1}$), reservándose una de ellas para el análisis de la solución inicial ($t = 0$; ampolla N° 1); las restantes se colocaron en el termostato, previamente estabilizado a la temperatura de 165.5 ± 0.1 °C. A diversos tiempos se extrajeron del mismo distintas "ampollas" sumergiéndoselas en un baño de hielo para detener la reacción. El contenido de las mismas fue trasvasado a un pequeño recipiente ("vial") con cierre hermético procediéndose a extraer del mismo un volumen de solución suficiente como para llenar completamente la celda de IR utilizada. Esta fue colocada en el espectrofotómetro N° 1 (ver II.3), efectuándose el registro correspondiente en el rango $1333 - 400$ cm $^{-1}$. La operación fue repetida ND veces, obteniéndose otros tantos registros (ver Tabla III.3). En cada uno de ellos se determinó, usando el método de la "línea base" (ver II.4), el valor de la absorbancia (A) de la solución correspondiente a 990 cm $^{-1}$.

Datos obtenidos para la "ampolla" N° 2 ($t = 60$ min.):

ND=3

Lecturas de A realizadas: 0.051; 0.054; 0.055

$A_{promedio} = 0.054$; error absoluto máximo = -0.003 ; e%=5%

Utilizando la curva de calibración realizada para el DPCB a 990 cm^{-1} (ver Apéndice 1), se calculó la concentración del DPCB presente en la solución.

Para este caso particular resulta:

$$(a-x) = [0.054 - (-0.0345)] / 19.6348;$$

$$(a-x) = 4.48 \times 10^{-3} \text{ mol. kg sol}^{-1}; \ln(a-x) = -5.407$$

Los valores de la constante de velocidad de reacción, k , y su desviación standard se calcularon utilizando el programa de computadora REGBE, basado en un método de regresión lineal (ver Apéndice 4):

$$\ln(a-x) = \ln a - k.t;$$

$$k \text{ (s}^{-1}\text{)} = (8.54 \pm 0.08) \times 10^{-3}; \ln k = -9.368$$

$$t = 165.5\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T = 438.65\text{ }^{\circ}\text{K}; 1/T = 2.280 \times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$$

En lo que respecta a los valores de la corrida C5 (C.G.L., Tabla III.3), los mismos permitieron determinar la constante de velocidad de reacción correspondiente, mediante el procedimiento descrito en II.4.1.

El método emplea como datos la concentración de benzofenona determinada por C.G.L. a dos temperaturas distintas de la cámara de inyección del cromatógrafo, y sus correspondientes factores de descomposición (ver Apéndice 2).

En este procedimiento:

$$[\text{DPCB}] = ([\text{Bf}]_{180} - [\text{Bf}]_{80}) / [2.(f_{180} - f_{80})]$$

Con los valores numéricos para el caso particular de la corrida C5 resulta:

Ampolla N° 1 (t = 270 min)

$$[Bf]_{180} = 0.0153 \text{ mol. kg sol}^{-1}$$

$$[Bf]_{80} = 3.18 \times 10^{-3} \text{ mol. kg sol}^{-1}$$

$$f_{180} = 0.794; \quad f_{80} = 0.0195$$

Por lo tanto:

$$[DPCB] = (a-x) = 7.82 \times 10^{-3} \text{ mol. kg sol}^{-1}$$

$$\ln(a-x) = \ln[DPCB] = -4.851$$

TABLA III.3: Datos cinéticos de la descomposición térmica del DPCB [(6 -15) x 10⁻³] en solución de benceno. (TEMPERATURA CONSTANTE).

Exp.	temp. °C	t min	ND	A	e	(a-x) x 10 ⁻³ mol.kg sol ⁻¹	ln(a-x)
C1	165.5	0	3	0.088	-.003	6.23	-5.079
		30	3	0.065	.012	5.08	-5.283
		60	3	0.054	-.002	4.48	-5.407
		90	3	0.027	.002	3.14	-5.764
		119	3	0.028	-.015	3.20	-5.746
		150	4	0.012	.014	2.36	-6.048
		180	3	0.019	-.005	2.72	-5.906
		210	2	0.005	.001	2.02	-6.205
C2	140.2	0	3	0.130	-.005	8.37	-4.783
		80	3	0.118	.008	7.78	-4.856
		200	3	0.137	.004	8.75	-4.739
		320	3	0.088	-.004	6.22	-5.079
		440	3	0.129	-.004	8.30	-4.791
		560	4	0.091	.007	6.36	-5.057
C3	160.0	0	3	0.152	.002	9.48	-4.659
		60	3	0.107	-.005	7.19	-4.935
		120	3	0.092	.005	6.42	-5.049
		180	2	0.054	.003	4.49	-5.407
C4	130.6	0	3	0.304	-.001	17.24	-4.061
		1062	3	0.248	.007	14.36	-4.243
		1440	3	0.177	.009	10.78	-4.540
		1740	3	0.239	-.010	13.93	-4.274
		2008	3	0.203	.007	12.08	-4.416
C5 (*)	150.3	0				9.54	-4.652
		270				7.82	-4.851
		540				4.91	-5.317
		1080				3.45	-5.670

e: error absoluto máximo

(*): Análisis del DPCB realizado por C.G.L.

III.4- Experiencias cinéticas a temperatura programada.

En un ensayo cinético típico se cargaron, según la técnica descrita (ver II.5), 8 "ampollas" con la solución bencénica de DPCB (15×10^{-3} mol. kg sol⁻¹). Al comienzo de la experiencia tomada como ejemplo (en este caso la corrida P2) se estabilizó el termostato - provisto de una resistencia adicional para el calentamiento programado (ver II.3, Fig. II.3) - en 130 ± 0.1 °C, sumergiéndose entonces las "ampollas" en el mismo. Al cabo de 10 min. se procedió a extraer la primera de ellas, considerándosela como la correspondiente a la solución inicial ($t = 0$). Posteriormente se incrementó manualmente la tensión suministrada a la resistencia de calefacción adicional a fin de lograr un perfil continuo y creciente de la temperatura del baño de aceite, valor que fue registrado a intervalos regulares (c.a. 5 min). De esta forma, a tiempos crecientes de reacción, se extrajeron cada una de las ampollas determinándose también en cada caso la temperatura correspondiente. Utilizando un programa de computadora basado en un método de regresión polinomial por cuadrados mínimos (POLBE, ver Apéndice 5) se determinó la función $t_e(t)$ de variación de la temperatura del experimento con el tiempo. En el caso particular de la corrida P2 esta función viene dada por la expresión:

$$t_e(t) = 129.72 + 0.24981.t - 6.882 \times 10^{-3}.t^2 + 8.617 \times 10^{-6}.t^3$$

donde t es el tiempo transcurrido desde el momento inicial.

A continuación se presenta un fragmento de la planilla de los valores experimentales correspondiente a la corrida P2 (Tabla III.4):

TABLA III.4: Planilla (parcial) de los datos experimentales (Corrida P2).

Ampolla N	t min	temp(exp) °C	V volts	temp(calc) °C
0	0	130.15	119.5	129.72
	10	131.91		132.15
	20	134.48		134.45
	30	136.66		136.62
1	40	138.68	120.0	138.67
	50	140.19		140.60
...	...	...	...	...

El contenido de cada ampolla fue luego analizado para determinar la concentración de DPCB por espectroscopía IR del modo ya descrito (ver II.4). Para cada una de ellas se calcularon los valores de $[DPCB] = (a-x)$, y de la relación $(a-x)/a$ a la temperatura en que se efectuó su extracción del baño calefaccionado.

La serie de valores correspondientes, i.e., $t(\text{min})$, $(a-x)/a$, y $\text{temp}_{\text{calc}}(^{\circ}\text{C})$, se procesaron mediante un programa de computadora (POMBE, ver Apéndice 6) el cual

determina la constante de velocidad de reacción para cada temperatura. A continuación se presentan los valores para la corrida P2:

Corrida P2

NRO DE PARAMETROS: 4

.45681E-03

-.1371E-05

.42084E-07

-.2524E-10

t (min)	(a-x)/a	f(t)	temp _{cañal} (C)
40	.981	.98147	138.67
80	.954	.95286	145.74
160	.824	.82380	155.60
230	.623	.62254	161.25
267	.498	.49807	163.76

t (min)	1/T	ln k	k (s-1)
40	.24282E-02	-11.6133	.90446E-05
80	.23873E-02	-11.0083	.16563E-04
160	.23324E-02	-9.95934	.47284E-04
230	.23020E-02	-9.33835	.87985E-04
267	.22888E-02	-9.08434	.11343E-03

donde f(t) es el valor de la función de ajuste (en este caso un polinomio de cuarto grado sin término independiente), calculado para cada uno de los tiempos de reacción indicados.

En la Tabla III.5 se presentan los resultados obtenidos de la manera indicada para todas las corridas a temperatura programada.

TABLA III.5: Datos cinéticos de la descomposición del DPCB [(6-15) $\times 10^{-3}$ mol. kg sol $^{-1}$] en solución de benceno. (TEMPERATURA PROGRAMADA).

Corrida	N	t (min)	temp (°C)	ND	A ^a	e ^b	(a-x)10 ⁻³ (mol.kg $^{-1}$)	(a-x)/a
P1	0	0	131.7	3	.164	-.010	10.716	1.000
	1	100	147.7	2	.149	.003	9.76	0.911
	2	160	155.3	2	.145	.001	9.47	0.884
	3	210	158.5	2	.120	.005	7.94	0.741
	4	260	161.1	2	.096	.005	6.40	0.597
	5	340	163.0	3	.058	-.014	3.98	0.371
	6	380	164.9	2	.037	.004	2.64	0.246
	7	420	166.2	3	.057	.003	3.97	0.369
P2	0	0	130.2	2	.228	.001	14.74	1.000
	1	40	138.7	3	.224	.010	14.53	0.981
	2	80	145.5	2	.218	.012	14.07	0.954
	3	120	151.7	3	.230	-.006	14.87	1.010
	4	160	155.3	3	.187	.015	12.15	0.824
	5	195	158.9	2	.179	.001	11.66	0.791
	6	230	161.0	2	.140	.003	9.18	0.623
	7	267	163.9	3	.111	-.002	7.34	0.498
P3	0	0	131.7	3	.165	.006	10.80	1.000
	1	35	136.0	2	.155	.008	10.13	0.938
	2	70	140.4	3	.154	-.007	10.07	0.932
	3	105	145.5	2	.147	.015	9.65	0.893
	4	140	150.2	1	.128	-	8.43	0.780
	5	180	155.5	3	.113	.004	7.46	0.691
	6	220	160.1	2	.080	.002	5.40	0.500
	7	260	165.8	2	.044	.009	3.09	0.286
P4	0	0	132.1	1	.105	-	6.62	1.000
	1	50	137.7	1	.117	-	7.27	1.098
	2	100	145.7	1	.103	-	6.50	0.983
	3	130	149.8	1	.098	-	6.26	0.945
	4	160	154.0	1	.096	-	6.12	0.929
	5	190	157.7	1	.085	-	5.57	0.842
	6	210	159.8	1	.084	-	5.51	0.830
	7	230	163.7	1	.078	-	5.18	0.782

a: valor medio de la absorbancia de las soluciones

b: error absoluto máximo

III.5- Parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Estos parámetros se calcularon utilizando el programa de regresión lineal (REGBE, ver Apéndice 4). En el ejemplo ilustrativo de la corrida P2 resulta:

Salida del programa de computadora. Corrida P2

X(I)	Y(I)	SIG(I)	F(I)	Z(I)
.24282E-02	-11.6133	1	-11.6798	.904457E-05
.23873E-02	-11.0083	1	-10.9277	.165629E-04
.23324E-02	- 9.95934	1	- 9.91811	.472837E-04
.23030E-02	- 9.33835	1	- 9.35909	.879848E-04
.22888E-02	- 9.08434	1	- 9.11636	.113428E-03

PENDIENTE: -.183889E+05

ORDENADA: .329722E+02

F. CORR:-.998364

SM: .58224E+03

SB: .136729E+01

La serie de valores de $\ln k$ y $1/T$ para todas las corridas realizadas, ya sea a temperatura constante como programada, utilizando los dos métodos de análisis del DPCB remanente en la solución, se presentan en la Tabla III.6

TABLA III.6: Descomposición térmica del DPCB en solución bencénica. Datos cinéticos para la ecuación de Arrhenius. (Temperatura constante y temperatura programada).

Corrida	temp (°C)	(1/T).10 ³ (°K ⁻¹)	k x 10 ⁶ (s ⁻¹)	ln k
C4	130.7	2.477	0.26 ± .02	-12.858
C2	140.2	2.419	0.63 ± .07	-11.970
C5	150.3	2.362	1.60 ± .04	-11.044
C3	160.0	2.309	6.55 ± .03	-9.634
C1	165.5	2.280	8.54 ± .01	-9.368
P1	147.5	2.378	2.25	-10.704
	154.0	2.341	4.70	-9.966
	158.2	2.318	6.74	-9.604
	161.4	2.301	8.79	-9.340
	164.3	2.286	12.06	-9.026
	164.7	2.284	13.70	-8.896
P2	138.7	2.428	0.91	-11.613
	145.7	2.387	1.66	-11.008
	155.6	2.332	4.73	-9.959
	161.2	2.302	8.80	-9.338
	163.8	2.289	11.34	-9.084
P3	140.6	2.417	3.00	-10.415
	145.3	2.390	3.69	-10.206
	149.9	2.364	5.06	-9.891
	155.2	2.335	8.96	-9.320
	160.4	2.306	17.06	-8.676
	165.8	2.278	31.11	-8.075
P4	132.0	2.468	0.20	-13.105
	145.6	2.388	1.15	-11.370
	149.7	2.365	2.23	-10.711
	153.7	2.341	3.45	-10.274
	157.8	2.320	4.51	-10.007
	160.5	2.306	4.90	-9.923
	163.3	2.291	4.87	-9.930

Los valores resultantes de Ea y de ln A para la totalidad de las experiencias realizadas en este trabajo sobre la descomposición térmica del DPCB en solución

bencénica, se presentan para su comparación en la Tabla III.7:

TABLA III.7: Descomposición térmica del DPCB en ben-
ceno. Comparación de los resultados ob-
tenidos por los distintos métodos.

Corrida	Ea(kcal/mol)	ln A	A x 10 ⁻¹⁴ (s ⁻¹)
C1 - C5	36.6 ± 1.2	32.8 ± 2.0	1.8
P1	36.7 ± 0.7	33.4 ± 1.5	3.2
P2	36.4 ± 0.6	33.0 ± 1.4	2.1
P3	34.4 ± 1.5	31.4 ± 3.4	0.4
P4	37.5 ± 1.7	33.9 ± 4.1	5.1

La representación gráfica correspondiente se muestra en la figura III.5:

Figura III.5: Representación de la ec. de Arrhenius para las corridas a temperatura constante y programada.

Con el programa de regresión lineal (Apéndice 4) se calcularon también la ordenada al origen y la pendiente de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (\text{III.5.1})$$

correspondiente a las experiencias:

a) a temperatura programada:

$$E_a = 37.1 \pm 2.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln A = 33.7 \pm 4.7 \quad (A [=] \text{s}^{-1})$$

b) en su totalidad (temp. const. + temp. prog.)

$$E_a = 38.1 \pm 1.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln A = 34.9 \pm 3.8 \quad (A [=] \text{s}^{-1})$$

Al considerar la ec. deducida por Eyring:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad (\text{III.5.2})$$

resultan, a 148°C, los siguientes parámetros de activación para la termólisis del DPCB en solución bencénica:

$$\Delta H^\ddagger = 37.3 \pm 1.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 10.1 \pm 3.8 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

IV: Discusión de los resultados.

IV.1- Resultados cinéticos. Análisis de los productos y mecanismo de la reacción.

Ha sido postulado^e que la reacción de descomposición térmica del DPCB en solución podría ocurrir ya sea por un mecanismo de tipo concertado (esquema 1) o bien por un mecanismo en etapas con rupturas homolíticas y la participación de un birradical intermediario (esquema 2):

Esquema 1:

Esquema 2:

El análisis de los productos de reacción realizado en este trabajo, el cual concuerda cuali y cuantitativamente con el efectuado por Cadogan et al³ en condiciones experimentales más restringidas, indica la formación de benzofenona como producto mayoritario, ~~y pequeñas cantidades de fenol y~~ bifenilo (ver III.1). Si bien el elevado rendimiento observado de esta cetona podría explicarse por un mecanismo de termólisis de tipo concertado, la presencia de fenol y bifenilo sugiere la formación de radicales libres como intermediarios de la reacción. Al respecto debe mencionarse que en la descomposición de este tipo de sustancias, la estabilidad

del birradical intermediario determinaría el rendimiento observado de la cetona correspondiente⁶ (Esquema 2).

Por otra parte, los valores de los parámetros de activación de la reacción resultan comparables a los informados²⁵ para la descomposición homolítica unimolecular de peróxidos de dialquilo^{25b}, de diacilo^{25d} y otros diperóxidos cíclicos con ruptura de una unión peroxidica (ver Tabla IV.1):

TABLA IV.1: Parámetros de activación de la termólisis de diperóxidos cíclicos derivados de cetonas en solución bencénica.

Diperóxido de	$\Delta H^\ddagger_{40}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger_{40}$ cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$k_{140} \times 10^6$ s ⁻¹	Ref.
Acetona	35.7 ± 1.1	0.0 ± 0.3	1.3	25.a
Acetofenona	39.7 ± 1.0	10.7 ± 1.2	2.3	25.c
Benzofenona	37.3 ± 1.6	10.1 ± 3.8	9.2	este trabajo

Además, si la reacción de descomposición de la molécula de DPCB ocurriera por un mecanismo concertado (Esquema 1) con una extensión de la conjugación en el complejo activado correspondiente, y un reordenamiento electrónico π para la formación del grupo carbonilo de la benzofenona, se esperarían diferencias mucho más significativas entre los parámetros de activación observados y los correspondientes a otros diperóxidos cíclicos. En el caso, por ejemplo, del diperóxido cíclico de acetona, dicha

extensión no puede postularse³⁰.

Lo anteriormente señalado permite suponer que el mecanismo de reacción se inicia con la formación de un birradical intermediario cuya combinación para generar el anillo del tetraoxano sería muy rápida ya que debe ocurrir en la caja del solvente. Por lo tanto, la etapa determinante de la velocidad de la reacción estudiada en solución de benceno correspondería a la ruptura homolítica de la unión peroxídica de la molécula del DPCB con formación de un birradical intermediario (ec. 1).

Esta forma de representar la ecuación química correspondiente a la descomposición térmica unimolecular del DPCB en benceno, pretende indicar la posibilidad de que exista sobre la misma un efecto del solvente, lo que ha sido demostrado en reacciones análogas de otros diperoxidos cíclicos derivados de cetonas en distintos medios³⁷

El hecho de haberse comprobado que el orden cinético de la reacción de descomposición del DPCB es unitario (ver III.2) en un amplio rango de concentraciones (9.54×10^{-3} - 18.6×10^{-3} mol. kg sol⁻¹) y hasta conversiones del 70%, permite descartar también en el mecanismo de descomposición del DPCB una reacción de descomposición inducida del diperoxido por radicales libres - provenientes tanto de su

propia descomposición como del solvente benceno- tal como ha sido observado en el diperoxido de acetona²⁵⁻⁴. De ser este el caso podría esperarse un orden de reacción distinto a la unidad, a menos que las reacciones de terminación del mencionado mecanismo homolítico ocurrieran por la combinación de radicales libres diferentes⁴¹.

Los birradicales formados inicialmente que escapan de la caja de solvente (ec. 1) se descomponen produciendo ya sea benzofenona y oxígeno (camino 2.a) u originando peróxido de dibenzoílo y radicales fenilo (camino 2.b). Esta última reacción, formalmente similar a la que tiene lugar, por ejemplo, en los radicales terc-butoxilo (ruptura β), ocurriría con una barrera energética que puede estimarse en alrededor de 8 kcal mol⁻¹, si se toma aquella reacción como modelo ($E_a \cong 12$ kcal mol⁻¹). La postulación del peróxido de dibenzoílo como intermediario inestable en el camino 2.b implica que debe esperarse, como productos de la reacción, ácido benzoico y benzoato de fenilo, de acuerdo a lo informado²⁷ en la descomposición del peróxido de dibenzoílo (PDB) en solución de benceno a temperaturas superiores a 80°C.

Estas sustancias no han sido observadas en el curso de este trabajo, lo que se justifica pues la concentración estacionaria del PDB intermediario es pequeña. El peróxido de dibenzoilo origina en estas condiciones^{20, 37}, anhídrido carbónico y radicales fenilo en forma cuantitativa (ec. 3).

El mecanismo de la reacción de descomposición del DPCB en solución de benceno se completa con las etapas representadas por las siguientes ecuaciones, que justifican los productos orgánicos observados:

IV.2- Comparación de los resultados cinéticos obtenidos
utilizando los dos métodos ensayados en este trabajo.

La representación gráfica de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición térmica unimolecular del DPCB realizada en experimentos a temperatura constante se muestra en la Fig. IV.2.1, en tanto las Figs. IV.2.2 corresponden a los experimentos llevados a cabo con programación de la temperatura.

Figura IV.2.1: Representación gráfica de la ec. de Arrhenius.
Corridas a temperatura constante (C1 - C5).

La precisión de los parámetros cinéticos obtenidos, medida por sus desviaciones estándar (Tabla III.7), resulta similar en ambos métodos, aunque en algunos experimentos a temperatura programada se obtienen resultados más precisos que con el método clásico. Por lo tanto, puede decirse que se obtiene una primer ventaja en la aplicación del método a temperatura programada si se considera el ahorro de tiempo que significa la obtención de los parámetros de la ec. de Arrhenius en un único experimento cinético. Además, el método ensayado en este trabajo utiliza la misma solución inicial del reactivo y, por lo tanto, se reducen los errores debidos a pesadas, evaporación del solvente en el manipuleo de las soluciones, etc., siendo también mas económico.

Fig. IV.2.2.a: Representación gráfica de la ec. de Arrhenius.

Corrida P1 (temperatura programada).

Fig. IV.2.2.b: Representación gráfica de la ec. de Arrhenius.

Corrida P2 (temperatura programada).

Fig. IV.2.2.c: Representación gráfica de la ec. de Arrhenius.

Corrida P3 (temperatura programada).

Fig. IV.2.2.d: Representación gráfica de la ec. de Arrhenius.

Corrida P4 (temperatura programada).

Por otra parte, si bien el método a temperatura programada exige contar con un dispositivo que permita variar la temperatura en forma controlada, los valores de los parámetros de activación obtenidos no dependerían significativamente de la manera en que la misma varía (ver Tabla IV.2). El requisito es que dicha variación sea continua, lo que es posible de lograr construyendo un sistema como el aquí descrito con elementos fácilmente disponibles. Sin embargo, su exactitud podría estar afectada por el error en la medida de temperatura en el interior de la celda donde se lleva a cabo la reacción.

TABLA IV.2: Parámetros de activación de la termólisis del DPCB en solución bencénica. Temperatura programada.

Corrida	$\Delta H^\ddagger_{40}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger_{40}$ cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
P1	35.9 ± 0.7	7.2 ± 1.5
P2	35.6 ± 0.6	6.4 ± 1.4
P3	33.6 ± 1.5	3.2 ± 3.4
P4	36.7 ± 1.7	8.2 ± 4.1

Además, son comercialmente accesibles baños termostáticos cuya elevación de la temperatura puede ser programada con aceptable precisión de acuerdo con diferentes perfiles impuestos de su variación.

Es de destacar que tanto en el método a temperatura programada como en el de temperatura constante debe suponerse "a priori" un orden cinético de la reacción estudiada para representar los datos obtenidos y verificar su ajuste. Por lo tanto este requisito no debe contabilizarse cuando se comparan las ventajas e inconvenientes de ambos métodos. Finalmente, un método cinético con temperatura programada como el descrito en este trabajo resulta particularmente ventajoso en aquellos sistemas en los cuales se pueda determinar la concentración de reactivos o de productos en forma continua durante el curso de la reacción.

V: Conclusiones

V- Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado la cinética de la descomposición térmica del diperoxido cíclico de benzofenona en solución de benceno, con el objetivo de determinar el mecanismo de la reacción y los parámetros de activación correspondientes a su descomposición homolítica unimolecular. Se ha aplicado un método que permite las medidas en un único experimento con temperatura programada, comparando sus resultados con los obtenidos por el método clásico. La presencia de fenol y de bifenilo entre los productos de la reacción, - lo que sugiere la participación de radicales libres como intermediarios - y la magnitud de los valores de los parámetros de activación de la termólisis unimolecular, permiten descartar la descomposición térmica de tipo concertado en solución de benceno. Por otra parte, en el ámbito de concentraciones y temperaturas estudiado, no se encontraron evidencias de que la reacción de descomposición tenga lugar por el ataque de radicales libres formados en el sistema, ya sea provenientes del diperoxido o del solvente, sobre la molécula del DPCB, reacción informada en estudios análogos de otros diperoxidos derivados del tetraoxaciclohexano realizados en el mismo solvente.

Los resultados del presente trabajo permiten afirmar que el mecanismo de la reacción estudiada puede asimilarse a un esquema en etapas, con formación inicial de un birradical intermediario, siendo la ruptura homolítica de

un enlace peroxídico de la molécula del DPCB, la etapa que controla su velocidad en solución de benceno.

El método experimental con temperatura programada aquí utilizado permite obtener los valores de los parámetros de activación de la reacción con una precisión que es semejante a la obtenida por el método a temperatura constante, conociendo previamente el orden cinético de la misma, que en este caso es unitario. Con esa técnica, y a diferencia de otros métodos similares ya conocidos, el número de datos experimentales requerido es relativamente pequeño, lo que significa un considerable ahorro de tiempo y de reactivos para obtener la información cinética correspondiente. El tratamiento realizado de los datos es aplicable independientemente de cuál sea la función que describe la variación de la temperatura del experimento, aún en el caso de no llegar a utilizar una variación lineal de la misma. Este método, considerado de aplicación general, presenta ventajas respecto a otros propuestos en la bibliografía, fundamentalmente debido al número de datos requeridos en los ensayos cinéticos como al tipo de variación de la temperatura impuesta con el tiempo.

VI: Apéndices

A-1: Curvas de calibración de DPCB y benzofenona por espectroscopía IR.

Aplicación del método de la línea base

El método de la línea base⁴² utiliza como referencia una línea arbitrariamente trazada para representar la base de la banda de absorción elegida (ver Fig. A-1.1). Esta línea se escoge procurando que los puntos del registro utilizados para trazarla sean reproducibles en los distintos ensayos, definiéndose la absorbancia, A , como $\log[(d_b+d)/d]$.

Figura A-1.1: Aplicación del método de la línea base

(Esquema)

En las tablas A-1.1 y A-1.2 se presentan los datos experimentales utilizados para realizar las curvas de calibración por espectroscopía IR, de DPCB y benzofenona, respectivamente.

**TABLA A-1.1: Datos experimentales para las curvas de
calibración del DPCB**

Equipo ^a	Ganancia ^b	[DPCB]x10 ³ mol.kg sol ⁻¹	ND	A _{λ1}	A _{λ2}
1	4	4.13	2	0.037	0.003
		5.06	6	0.062	0.002
		6.40	2	0.085	0.004
		6.75	1	0.118	0.010
		8.53	1	0.144	0.008
		10.36	2	0.163	0.002
		12.97	1	0.213	0.010
		16.79	1	0.296	0.021
1	2	2.76	3	0.029	0.000
		5.31	3	0.086	0.006
		7.96	3	0.112	0.000
		9.08	3	0.157	0.001
		14.00	3	0.207	0.000
2	4	4.05	1	0.058	0.003
		8.12	1	0.130	0.006
		9.51	1	0.162	0.006
		11.93	1	0.208	0.013

a) Equipos utilizados: 1 - PERKIN ELMER mod. 337
2 - SHIMADZU mod. IR 435

b) No se determinó la relación entre estos valores en los dos equipos utilizados.

Los datos presentados en las Tablas A-1.1 y A-1.2 se obtuvieron efectuando las operaciones que, a modo de ejemplo, se indican a continuación.

Se prepararon distintas soluciones conteniendo DPCB o benzofenona según el caso, de concentraciones conocidas en el ámbito $2 - 30 \times 10^{-3}$ mol.kg sol⁻¹, las que se colocaron en "vials" herméticamente cerrados. De cada uno de ellos se extrajeron volúmenes suficientes como para llenar completamente la celda de IR (0.5 mm, ventanas de KBr),

**TABLA A-1.2: Datos experimentales para las curvas de
calibración de benzofenona**

Equipo ^a	Ganancia ^b	[benzofenona]x10 ³ mol.kg sol ⁻¹	ND	A _{λ1}	A _{λ2}
1	4	5.10	3	0.000	0.040
		7.20	3	0.000	0.053
		10.01	3	0.000	0.070
		11.21	3	0.000	0.084
		13.46	3	0.000	0.092
		15.54	3	0.000	0.134
		20.92	3	0.000	0.157
		25.32	3	0.000	0.226
		30.56	3	0.000	0.239
1	2	4.50	3	0.001	0.048
		8.80	3	0.001	0.085
		14.40	2	0.001	0.121
		17.75	3	0.001	0.152
		25.80	3	0.001	0.205
2	4	3.99	1	0.001	0.028
		7.00	1	0.005	0.057
		10.75	1	0.001	0.080
		15.27	1	0.001	0.121

a) Equipos utilizados: 1 - PERKIN ELMER mod. 337
2 - SHIMADZU mod. IR 435

b) No se determinó la relación entre estos valores en los dos equipos utilizados.

cuidando de no dejar burbujas de aire. Una vez colocada la celda en el espectrofotómetro se fijó el valor de su ganancia, realizándose ND registros. En cada uno de ellos se midió, usando el método de la línea base, los valores de A correspondientes a las bandas seleccionadas para el DPCB y la benzofenona (990 y 932 cm⁻¹ respectivamente.)

Se muestran a continuación los resultados experimentales para un caso particular:

Resultados obtenidos:

[DPCB] = 10.4×10^{-3} mol.kg sol⁻¹; ND = 2

Espectrofotómetro utilizado: PERKIN ELMER 337;

"Gain" x 4.

Determinación	d ₇₇₀ mm	d ₇₃₂ mm	d _B mm	A ₇₇₀	A ₇₃₂
a	96	140	140.5	0.165	0.002
b	97	140	140.5	0.161	0.002

Valor medio de A₇₇₀ = 0.163

Valor medio de A₇₃₂ = 0.002

A cada longitud de onda (λ) los datos de las Tablas A-1.1 y A-1.2 pueden representarse por una ecuación del tipo:

$$A = b + m.[DPCB] \quad (A-1.1)$$

Aplicando un método de regresión lineal (ver Apéndice 4) se calcularon los valores de los parámetros "b" y "m" en la expresión anterior.

En las Tablas A-1.3 y A-1.4 se presentan los resultados obtenidos del procesamiento de los datos experimentales indicándose para cada par de valores de concentración, $x(i)$, y de absorbancia, $y(i)$, el peso estadístico asignado, $sig(i)$, y el valor de absorbancia calculado utilizando la expresión A-1.1 y los valores de b (ordenada) y de m (pendiente) obtenidos por regresión lineal. Asimismo se indican los valores de las desviaciones estándar calculadas para "b" y "m" (ver Apéndice 4).

TABLA A-1.3: Curvas de calibración de benzofenona.
Espectroscopía IR.

Equipo 1. "Gain" x 4

X(I)	Y(I)	sig(i)	F(I)
.5100E-02	.400E-01	.3E+01	.341763E-01
.7200E-02	.530E-01	.3E+01	.518766E-01
.1001E-01	.700E-01	.3E+01	.755614E-01
.1121E-01	.840E-01	.3E+01	.856759E-01
.1346E-01	.920E-01	.3E+01	.104641E+00
.1554E-01	.134E+00	.3E+01	.122172E+00
.2092E-01	.157E+00	.3E+01	.167519E+00
.2532E-01	.226E+00	.3E+01	.204606E+00
.3056E-01	.239E+00	.3E+01	.248772E+00
PENDIENTE: .842875E+01		ORDENADA: -.881039E-02	
F.CORR.: .987751E+00		SM: .503257E+00	SB: .877946E-02

Equipo 1. "Gain" x 2

X(I)	Y(I)	sig(i)	F(I)
.0450E-01	.480E-01	.3E+01	.507365E-01
.0880E-01	.850E-01	.3E+01	.823263E-01
.1440E-01	.121E+00	.3E+01	.123466E+00
.1775E-01	.152E+00	.3E+01	.148077E+00
.2580E-01	.205E+00	.3E+01	.207216E+00
PENDIENTE: .734645E+01		ORDENADA: .176775E-01	
F.CORR.: .998667E+00		SM: .219232E+00	SB: .353982E-02

Equipo 2. "Gain" x 4

X(I)	Y(I)	sig(i)	F(I)
.0399E-01	.480E-01	.1E+01	.292218E-01
.0700E-01	.570E-01	.1E+01	.534037E-01
.1075E-01	.800E-01	.1E+01	.835306E-01
.1527E-01	.121E+00	.1E+01	.119844E+00
PENDIENTE: .803386E+01		ORDENADA: -.283331E-02	
F.CORR.: .996944E+00		SM: .445173E+00	SB: .452708E-02

TABLA A-1.4: Curvas de calibración de DPCB. Espectroscopía IR.

Equipo 1. "Gain" x 4

X(I)	Y(I)	sig(i)	F(I)
.0413E-01	.36700E-01	.1E+01	.466640E-01
.0506E-01	.62200E-01	.1E+01	.647869E-01
.0640E-01	.85100E-01	.1E+01	.912153E-01
.0675E-01	.11750E+00	.1E+01	.980482E-01
.0853E-01	.14360E+00	.1E+01	.132998E+00
.1036E-01	.16320E+00	.1E+01	.168831E+00
.1297E-01	.21320E+00	.1E+01	.220176E+00
.1679E-01	.29640E+00	.1E+01	.295181E+00

PENDIENTE: .196348E+02

ORDENADA: -.344864E-01

F.CORR.: .992900E+00

SM: .960219E+00

SB: .935478E-02

Equipo 1. "Gain" x 2

X(I)	Y(I)	sig(i)	F(I)
.0276E-01	.287E-01	.1E+01	.383908E-01
.0531E-01	.861E-01	.1E+01	.786730E-01
.0796E-01	.112E+00	.1E+01	.120453E+00
.0908E-01	.157E+00	.1E+01	.138181E+00
.1400E-01	.207E+00	.1E+01	.215973E+00

PENDIENTE: .157963E+02

ORDENADA: -.520700E-02

F.CORR.: .982679E+00

SM: .171989E+01

SB: .149453E-01

Equipo 2. "Gain" x 4

X(I)	Y(I)	sig(i)	F(I)
.0405E-01	.575E-01	.1E+01	.559713E-01
.0812E-01	.130E+00	.1E+01	.133658E+00
.0951E-01	.162E+00	.1E+01	.160189E+00
.1193E-01	.208E+00	.1E+01	.206381E+00

PENDIENTE: .190876E+02

ORDENADA: -.213334E-01

F.CORR.: .999076E+00

SM: .580618E+00

SB: .515331E-02

A-2: Curva de calibración de benzofenona (C.G.L.)

Los datos presentados (Tabla A-2) se obtuvieron realizando el procedimiento que a continuación se describe, a modo de ejemplo, con el primero de ellos.

Se preparó una solución bencénica de benzofenona agregando, a una cantidad pesada de la misma, un volumen de solución bencénica $4.06 \times 10^{-3} \text{ mol. kg sol}^{-1}$ de naftaleno, utilizado como patrón interno.

$$w_0 \text{ (peso del recipiente)} = 6.25140 \text{ g}$$

$$w_1 \text{ (} w_0 + \text{ benzofenona)} = 6.26507 \text{ g}$$

$$w_2 \text{ (} w_1 + \text{ sol. naftaleno)} = 8.01326 \text{ g}$$

Se aplicaron las siguientes fórmulas:

$$[\text{benzofenona}] = [w_1 - w_0] \times 1000 / \{ M.[w_2 - w_0] \}$$

$$[\text{naftaleno}] = [w_2 - w_1] \times 0.0406 / [w_2 - w_0]$$

donde M es el peso molecular de la benzofenona. En este caso particular resulta:

$$[\text{benzofenona}] = 0.0426 \text{ mol. kg sol}^{-1}$$

$$[\text{naftaleno}] = 0.0403 \text{ mol. kg sol}^{-1}$$

$$\text{Relación } [\text{benzofenona}]/[\text{naftaleno}] = 1.0571$$

La solución preparada de la manera antes descripta se inyectó (1 ul) en el cromatógrafo de gases HP-5840 A

usando una columna de silicona mantenida a 125 °C, con temperaturas de la cámara de inyección y del detector (FID) de 180 y 250 °C respectivamente. Se obtuvieron, efectuando dos inyecciones sucesivas de la misma solución, los siguientes resultados:

Inyección	t _{retención} (min)	Area (x 10 ⁻³)	Comp.analizado
1	0.12	49830	benceno
	1.84	2867	naftaleno (Nf)
	16.52	3703	benzofenona (Bf)
2	0.11	45170	benceno
	1.84	2692	naftaleno
	16.55	3744	benzofenona

de donde $(A_{Bf}/A_{Nf}) = 1.34 \pm 0.05$

Tabla A-2: Datos experimentales para la curva de calibración de benzofenona (C.G.L.)

Inyección Nº	Area Nf (x 10 ⁻³)	Area Bf (x 10 ⁻³)	A_{Bf}/A_{Nf}	[Bf]/[Nf]
1	2867	3703	1.29	1.057
2	2692	3744	1.39	
1	2794	1878	0.67	0.511
2	2786	1862	0.67	
1	2707	1271	0.47	0.360
2	2721	1330	0.49	

Procesando los datos de la Tabla A-2 mediante un programa de computadora de regresión lineal (ver Apéndice 4), se calculó la ordenada al origen y la pendiente de la curva:

$$[Bf]/[Nf] = b + m \cdot (A_{Bf}/A_{Nf})$$

donde:

$$b = -0.007 \quad \text{y} \quad m = 0.779$$

Se pudo comprobar que estos valores resultaron independientes de la temperatura de la cámara de inyección del cromatógrafo.

A continuación se presenta la gráfica correspondiente a la Tabla A-2:

Figura A-2.1: Curva de calibración de benzofenona (C.G.L.)

A-3: Factores de descomposición del DPCB en la cámara de inyección.

Se describe a continuación un experimento típico para la determinación de los factores de descomposición del DPCB en la cámara de inyección del cromatógrafo, de acuerdo a los fundamentos descritos en II.4.A.1

Se preparó una solución bencénica conteniendo 1.56×10^{-3} mol. kg sol⁻¹ de DPCB y 4.38×10^{-3} mol. kg sol⁻¹ de naftaleno (patrón interno). Se estabilizó la temperatura de la cámara de inyección en 180 °C. Se inyectó la solución (1 ul), obteniéndose los siguientes resultados para dos experimentos sucesivos:

Inyección	t _{retención} (min)	Area (x 10 ⁻³)	Comp.analizado
1	0.12	72140	benceno
	1.80	4380	naftaleno (Nf)
	16.37	3203	benzofenona (Bf)
2	0.13	75340	benceno
	1.83	4382	naftaleno
	16.72	3260	benzofenona

de donde $(A_{Bf}/A_{Nf}) = 0.74 \pm 0.01$

Considerando los resultados obtenidos en la calibración de benzofenona (ver Apéndice 2):

$$[Bf]/[Nf] = -0.007 + 0.779.(A_{Bf}/A_{Nf})$$

$$[Bf] = [Nf].\{-0.007 + 0.779.(A_{Bf}/A_{Nf})\} =$$

$$[Bf] = 0.0249 \text{ mol. kg sol}^{-1}$$

Por lo tanto:

$$f_{180} = [Bf]_{0.180}/(2.[DPCB]) = 0.798$$

La misma solución fue inyectada después de estabilizar la cámara de inyección del cromatógrafo a 80 °C. Se obtuvieron los resultados que a continuación se detallan:

Inyección	t _{retención} (min)	Area (x 10 ⁻³)	Comp.analizado
1	0.16	65380	benceno
	2.01	3846	naftaleno (Nf)
	17.82	79	benzofenona (Bf)
2	0.17	54080	benceno
	2.12	3929	naftaleno
	19.13	85.4	benzofenona

de donde $(A_{Bf}/A_{Nf}) = 0.021 \pm 0.01$

Con el objetivo de analizar la eventual incidencia de la concentración de DPCB en el valor de estos factores, se realizaron experiencias del tipo mencionado a distintas concentraciones del mismo, como así también a diversas concentraciones del patrón interno, naftaleno. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A-3:

Tabla A-3: Factores de descomposición del DPCB en la cámara de inyección ($0.8 - 1.70 \times 10^{-3}$ mol. kg sol $^{-1}$).

[DPCB] x 10 2 mol. kg sol $^{-1}$	[Nf] x 10 2 mol. kg sol $^{-1}$	f_{100}	f_{00}
0.80	2.92	0.72	0.019
0.80	1.88	0.80	0.020
1.32	3.44	0.84	0.015
1.52	5.50	0.78	0.028
1.56	4.38	0.80	0.013
1.70	3.94	0.83	0.022

No es observable una correlación entre los valores de los factores de descomposición y las concentraciones de diperóxido o de naftaleno. Por lo tanto, se trabajó realizando la determinación de los factores de descomposición en forma inmediatamente anterior o posterior a la realización de los análisis de las soluciones provenientes de la termólisis del DPCB, tomándose en cuenta los valores promedio.

A-4: Método de regresión lineal.

Uno de los problemas más frecuentes en el tratamiento de datos experimentales consiste en encontrar el valor de los parámetros de una función lineal que describe la relación entre dos variables cualesquiera. Por ejemplo, la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica, es una función lineal que relaciona el $\ln k$ (constante de velocidad de reacción) con la inversa de la temperatura, y cuyos parámetros son $\ln A$ (ordenada al origen) y E_a/R (pendiente).

$$\ln k = \ln A - E_a/R \cdot (1/T)$$

$$\ln k = y = b + m \cdot x = b + m \cdot (1/T)$$

Para poder realizar el cálculo del valor de los coeficientes de la función lineal deben obtenerse experimentalmente como mínimo dos pares de valores $\ln k$, $1/T$. En este caso, la ordenada al origen y la pendiente de la recta pueden calcularse mediante la resolución de un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$\ln k_1 = b + m \cdot (1/T_1) \quad (1)$$

$$\ln k_2 = b + m \cdot (1/T_2) \quad (2)$$

Sin embargo, habitualmente se dispone de un número mayor de pares de valores $\ln k$, $1/T$, por lo que se hace necesario recurrir al Método de Cuadrados Mínimos, el cual consiste en minimizar la siguiente función:

$$\sum_i [y_i - f(x_i)]^2$$

Donde x_i e y_i son los valores de las variables independiente y dependiente, respectivamente, medidos experimentalmente, y $f(x_i)$ es el valor de la función - en este caso lineal - en el argumento x_i . En la figura siguiente se muestra el significado del enunciado anterior:

Figura A-4.1: Función de ajuste de datos experimentales.

Se trata entonces que la función lineal tenga parámetros tales que la suma de las diferencias $[y_i - f(x_i)]^2$ sea mínima. La condición de mínimo requiere entonces que:

$$\frac{\partial}{\partial b} \sum_i [y_i - f(x_i)]^2 = 0 \quad (\text{A.4-1})$$

$$\frac{\partial}{\partial m} \sum_i [y_i - f(x_i)]^2 = 0 \quad (\text{A.4-2})$$

Los parámetros de la función serán aquellos que satisfagan simultáneamente las ecuaciones anteriores.

En un caso general es posible que para cada valor de la variable independiente existan m_i medidas experimentales de la variable dependiente, cuya notación será y_{ij} , donde el subíndice i indica la correspondencia al i -ésimo argumento x_i , y el subíndice j indica la j -ésima medida individual de la variable y . En este caso el esquema de razonamiento es similar al anterior. Es necesario, sin embargo, realizar algunas suposiciones que permitan abreviar el tratamiento:

- i) Para cada valor de x_i los valores y_{ij} están distribuidos normalmente.
- ii) Los valores de y_{ij} medidos para cada x_i son estadísticamente independientes.

De la resolución del sistema de ecuaciones A.4-1 y A.4.2 para el caso planteado, y suponiendo que el error en la variable independiente es despreciable frente al error en la variable dependiente, resulta:

$$b = (S2.S4 - S1.S3) / D$$

$$m = (S0.S3 - S1.S2) / D$$

donde:

$$y_1 = \frac{1}{m_1} \sum_j y_{1j} \quad s^2(y_1) = \frac{1}{m_1-1} \sum_j (y_{1j} - y_1)$$

$$S1 = \sum_i \sigma_i \cdot x_i \quad S4 = \sum_i \sigma_i \cdot x_i^2$$

$$S2 = \sum_i \sigma_i \cdot y_i \quad S0 = \sum_i \sigma_i$$

$$S3 = \sum_i \sigma_i \cdot x_i \cdot y_i \quad D = S0 \cdot S4 - S1^2$$

Es posible conocer también las desviaciones estándar de los parámetros calculados a partir de las siguientes ecuaciones:

$$s^2(b) = (S3 \cdot s^2) / D$$

$$s^2(m) = (S0 \cdot s^2) / D$$

donde:

$$s^2 = \frac{1}{n-2} \sum_i \sigma_i \cdot [y_i - f(x_i)]^2$$

Con respecto al significado de σ pueden presentarse los casos siguientes:

a) Si todas las medidas individuales tienen la misma precisión:

$$\sigma_1 = m_1$$

b) Si las medidas de y_1 para el argumento x_1 tienen distinta precisión:

$$\sigma_1 = w_1$$

$$w_1 = [1/S^2(y_1)] / \sum [1/S^2(y_1)]$$

$$S^2(y_1) = s^2(y_1) / m_1$$

A-5: Método de regresión polinomial con término independiente.

La hipótesis de mínimos cuadrados requiere que

$$\sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2 = \text{mínimo}$$

En el caso en que $f(x)$ es una función lineal es posible (ver A-4) plantear un sistema de ecuaciones a partir de la condición anterior. Si $f(x)$ es una función polinomial con término independiente, que puede expresarse como:

$$f(x_i) = \sum_{k=0}^m c_k \cdot x^k$$

donde m es el número de términos del polinomio, podemos utilizar un razonamiento similar al ya empleado para calcular los parámetros de la función.

De la hipótesis de mínimos cuadrados resulta:

$$\frac{\partial}{\partial c_j} \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)] = 0 \quad (\text{A-5.1})$$

de donde:

$$\sum_{i=1}^n -2 [y_i - f(x_i)] (\partial f(x_i) / \partial c_j) = 0$$

lo que implica que:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)] (\partial f(x_i) / \partial c_j) = 0 \quad (\text{A-5.2})$$

La ecuación (A-5.1) puede escribirse como:

$$f(x_1) = \sum_k^m c_k \cdot \partial f(x_1) / \partial c_k \quad (A-5.3)$$

considerando que $(df(x_1)/dc_k) = x_1^k$.

Combinando (A-5.2) y (A-5.3) se obtiene:

$$\sum_i^n [y_i - \sum_{k=0}^m c_k \cdot (\partial f(x_1) / \partial c_k)] (\partial f(x_1) / \partial c_j) = 0 \quad (A-5.4)$$

La ecuación (A-5.4) puede considerarse como un sistema de ecuaciones cuya representación matricial es la siguiente:

$$D^{m \times 1} = A^{m \times m} \times C^{m \times 1} \quad (A-5.5)$$

donde:

$$D^{m \times 1} / D_j = \sum_i y_i \cdot (\partial f(x_1) / \partial c_j)$$

$$A^{m \times m} / A_{j,k} = \sum_i [\partial f(x_1) / \partial c_j] [\partial f(x_1) / \partial c_k]$$

$$C^{m \times 1} / C_k = c_k$$

Multiplicando la ecuación (A-5.5) por la matriz inversa de A por izquierda:

$$(A^{m \times 1})^{m \times m} \times D^{m \times 1} = I^{m \times m} \times C^{m \times 1} \quad (A-5.6)$$

se obtiene el vector C cuyos elementos son los coeficientes

del polinomio considerado. El programa de ajuste POLBE está realizado basándose en el análisis anterior.

A-6: Método de regresión polinomial sin término independiente.

Las expresiones utilizadas en este caso se deducen en forma totalmente análoga al método de regresión polinomial con término independiente (ver Apéndice 5), excepto que la función de ajuste $f(x_1)$ se define como:

$$f(x_1) = \sum_{k=1}^m c_k \cdot x_1^k$$

de donde, aplicando el tratamiento ya descrito, se obtiene:

$$\sum_{i=1}^n y_i \cdot [\partial f(x_1) / \partial c_j] = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n c_k \cdot [\partial f(x_1) / \partial c_k] \cdot [\partial f(x_1) / \partial c_j]$$

el cual es un sistema de ecuaciones que se resuelve en forma matricial de manera idéntica al sistema resultante en el ajuste con un polinomio con término independiente.

El programa POMBE está realizado basándose en la solución matricial obtenida en este caso.

El programa TEOBE permite simular los valores de concentración, tiempo y temperatura que se obtendrían en un experimento a temperatura controlada, tomando como datos los parámetros de la ecuación de Arrhenius y los parámetros de la función de variación de la temperatura (ver II.6.2).

A continuación se muestran los listados correspondientes.

```

*****
*                                &REGBE
*                                3:48 PM TUE., 28 APR., 1987
*****

```

FTN4X

```

PROGRAM RECTA
DIMENSION X(50),Y(50),SIG(50),ITITLE(40),F(50),Z(50)
DIMENSION Z1(50),Z2(50)
WRITE(1,15)
15  FORMAT("LU LU")
    READ(1,*)LU,LW
    READ(LU,*)N
    DO 20 I=1,N
        READ(LU,*)X(I),Y(I),SIG(I)
        Z1(I)=Y(I)
        Z2(I)=SIG(I)
        Z(0)=N
20  Z(I)=X(I)
    NC=0,
    NC1=0,
30  WRITE(1,31)
31  FORMAT(2,"IRSE.....0",/, "REVISAR.....1",/, "CALCULAR....2",/
A,"X(I).....3",/, "Y(I).....4",/, "SIG(I).....5",/
A,"ELIMINAR.....6",/, "IMPRIMIR....7",/, "DAT.ORIG....8",/)
    READ(1,*)P
    P=P+1
33  GO TO (5000,32,36,34,38,40,42,44,46)P
32  DO 35 I=1,N
35  WRITE(1,505)X(I),Y(I),SIG(I)
505  FORMAT(3(E12.6,4X))
    GO TO 30
34  WRITE(1,500)
500  FORMAT("DATO NRO: ?")
    READ(1,*)ND
    IF(ND.GT.N) GO TO 450
    IF(ND.EQ.0) GO TO 502
    WRITE(1,510)
510  FORMAT("NUEVO DATO: ?")
    READ(1,*)XX
    X(ND)=XX
    GO TO 30
502  WRITE(1,503)
503  FORMAT("FACTOR DE MULTIPLICACION: ?")
    READ(1,*)F
    DO 504 I=1,N
504  X(I)=X(I)*F
    GO TO 30
450  NVIE=N
    N=ND
    DO 452 I=NVIE+1,N
        X(I)=0,
        Y(I)=0,
452  SIG(I)=0,
    GO TO 30
38  WRITE(1,500)
    READ(1,*)ND
    IF(ND.EQ.0) GO TO 506
    IF(ND.EQ.-1) GO TO 508
    WRITE(1,510)
    READ(1,*)XX
    Y(ND)=XX
    GO TO 30
506  WRITE(1,503)
    READ(1,*)F
    DO 507 I=1,N
507  Y(I)=Y(I)*F
    GO TO 30
508  WRITE(1,509)
509  FORMAT("TERMINO A SUMAR: ?")
    READ(1,*)T
    DO 511 I=1,N
511  Y(I)=Y(I)+T
    GO TO 30
40  WRITE(1,500)
    READ(1,*)ND
    IF(ND.EQ.0) GO TO 41
    IF(ND.EQ.-1) GO TO 410
    WRITE(1,510)
    READ(1,*)XX
    SIG(ND)=XX
    GO TO 30
41  WRITE(1,490)
490  FORMAT("FACTOR DE MULTIPLICACION: ?")
    READ(1,*)E
    DO 495 I=1,N
495  SIG(I)=SIG(I)*E

```

```

GO TO 30
410 WRITE(1,480)
480 FORMAT("SIGMA: ?")
READ(1,*)E1
DO 485 I=1,N
485 SIG(I)=E1
GO TO 30
42 WRITE(1,500)
READ(1,*)ND
NN=N-1
DO 43 J=ND,NN
X(J)=X(J+1)
Y(J)=Y(J+1)
43 SIG(J)=SIG(J+1)
N=NN
GO TO 30
44 WRITE(1,5)
5 FORMAT("IDENTIFICACION")
READ(1,10)ITITLE
10 FORMAT(40A2)
WRITE(LW,515)ITITLE
515 FORMAT(5X,40A2)
WRITE(LW,520)
520 FORMAT(/,4X,"X(I)",10X,"Y(I)",14X,"SIG(I)",10X,"F(I)",/)
DO 45 I=1,N
45 WRITE(LW,530)X(I),Y(I),SIG(I),F(I)
530 FORMAT(4(E12.6,4X))
WRITE(LW,540)B1,B
540 FORMAT(/,2X,"PENDIENTE:",E12.6,10X,"ORDENADA:",E12.6,10X,/)
WRITE(LW,550)C,SM,SB
550 FORMAT(2X,"F.CORR.:",E12.6,10X,"SM:",E12.6,10X,"SB:",E12.6,/)
GO TO 30
46 N=Z(0)
DO 47 I=1,N
SIG(I)=Z2(I)
Y(I)=Z1(I)
47 X(I)=Z(I)
GO TO 30
36 S0=0.
S1=0.
S2=0.
S3=0.
S4=0.
S5=0.
S6=0.
NC1=NC
IM=0.
DO 50 I=1,N
S1=S1+SIG(I)*X(I)
S2=S2+SIG(I)*Y(I)
S3=S3+SIG(I)*(X(I)**2)
S4=S4+SIG(I)*(Y(I)**2)
S5=S5+SIG(I)*X(I)*Y(I)
S6=S6+SIG(I)
50 CONTINUE
D=S6*S3-(S1**2)
D1=S6*S4-(S2**2)
B=(S2*S3-(S1*S5))/D
B1=(S6*S5-(S1*S2))/D
DO 60 I=1,N
F(I)=B+(B1*X(I))
60 S0=S0+SIG(I)*((Y(I)-F(I))**2)
S=S0/(N-2)
C=(S6*S5-(S1*S2))/SQRT((D*D1))
SB=SQRT(S3*S/D)
SM=SQRT(S6*S/D)
DO 70 I=1,N
70 WRITE(1,100)X(I),Y(I),SIG(I),F(I)
WRITE(1,110)B1,B
WRITE(1,120)C,SM,SB
NC=NC+1
WRITE(1,150)
150 FORMAT(/,"SI NO IMPRIME ENTRE 1",/)
READ(1,*)IM
IF(IM.NE.1) GO TO 44
GO TO 30
100 FORMAT(4(E12.6,4X))
110 FORMAT(/,2(E12.6,4X))
120 FORMAT(/,3(E12.6,4X))
150 END

```

```

*****
*                                &POLBE
*      3:50 PM   TUE., 28   APR., 1987
*****

```

FTN4X

```

PROGRAM POLBE
  DIMENSION X(50),Y(50),P(50,20),A(20,20),D(20),C(20),A1(20,20)
  DIMENSION V(50),CONST(50),TEMP(50),F(50),SIGMA(50),B(10)
  DIMENSION AINV(20,20),DINV(20,20),ITITLE(40),CHIC(10),PARAM(10,10)
  WRITE(1,8)
8  FORMAT("IDENTIFICACION:")
  READ(1,9)ITITLE
  FORMAT(40A2)
  WRITE(1,10)
10 FORMAT("LU LW")
  READ(1,*)LU,LW
  WRITE(LW,11)ITITLE
11 FORMAT(40A2)
  READ(LU,*)N,MT
  READ(LU,*)E7
  DO 19 J=1,MT
19  READ(LU,*)B(J)
  DO 20 I=1,N
  READ(LU,*)X(I),Y(I),SIGMA(I)
20  CONTINUE
  MMAX=6
40  WRITE(1,21)
21  FORMAT(/,"IRSE.....0",/,"CONTINUAR....1",/,"REVISAR....2",/
  A,"X(I).....3",/,"Y(I).....4",/,"SIGMA(I)....5",/
  A,"TEMP(I)....6",/,"PARAMETROS..7",/,"ELIMINAR....8",/)
  READ(1,*)P
  P=P+1
  GO TO (800,50,60,62,64,66,68,70,72)P
60  WRITE(1,31)
31  FORMAT("T(MIN)",10X,"Y(I)",10X,"SIG(I)",/)
  WRITE(1,32)(X(I),Y(I),SIGMA(I),I=1,N)
32  FORMAT(3(E10.5,04X))
  GO TO 40
62  WRITE(1,33)
33  FORMAT("DATO NRO:")
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
34  FORMAT("NUEVO DATO:")
  READ(1,*)X(P)
  GO TO 40
64  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
  READ(1,*)Y(P)
  GO TO 40
66  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
  READ(1,*)SIGMA(P)
  GO TO 40
68  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
  READ(1,*)TEMP(P)
  GO TO 40
70  READ(1,*)MMAX
  WRITE(1,25)MMAX
  WRITE(LW,25)MMAX
25  FORMAT(/,"NRO DE PARAMETROS MAX.:",I2,/)
  GO TO 40
72  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  DO 73 I=P,N
  X(I)=X(I+1)
  Y(I)=Y(I+1)
  SIGMA(I)=SIGMA(I+1)
  TEMP(I)=TEMP(I+1)
73  N=N-1
  GO TO 40
50  DO 500 M=1,MMAX
  DO 100 I=1,N
  DO 90 J=1,M
  IF(X(I).EQ.0.) GO TO 95
  F(I,J)=(X(I))**(J-1)
  GO TO 90
95  IF(J.EQ.1) GO TO 96
  P(I,J)=0.
  GO TO 90
96  P(I,J)=1.
90  CONTINUE
100 CONTINUE

```

```

      DO 200 J=1,M
      DO 190 K=J,M
      A(J,K)=0.
      DO 180 I=1,N
180    A(J,K)=A(J,K)+P(I,J)*P(I,K)
190    A(K,J)=A(J,K)
200    CONTINUE
      DO 300 J=1,M
      D(J)=0.
      DO 290 I=1,N
290    D(J)=D(J)+Y(I)*P(I,J)
300    CONTINUE
      CALL INVER(A,A1,M)
      DO 400 I=1,M
      C(I)=0.
      DO 390 J=1,M
390    C(I)=C(I)+A1(I,J)*D(J)
400    CONTINUE
      CHI(M)=0.
      DO 410 I=1,N
      F(I)=0.
      DO 420 J=1,M
      IF(X(I).EQ.0.) GO TO 422
      F(I)=F(I)+C(J)*(X(I)**(J-1))
      GO TO 420
422    F(I)=C(1)
420    CONTINUE
      CHI(M)=CHI(M)+(Y(I)-F(I))**2
410    CONTINUE
      CHI(M)=SQRT(CHI(M)/N)
      DO 450 J=1,M
450    PARAM(M,J)=C(J)
500    CONTINUE
      CMIN=CHI(1)
      MMIN=1
      DO 510 L=2,MMAX
      IF (CHI(L).GE.CMIN) GO TO 510
      CMIN=CHI(L)
      MMIN=L
510    CONTINUE
      M=MMIN
      DO 520 J=1,M
520    C(J)=PARAM(M,J)
      WRITE(1,1000)(C(J),J=1,M)
1000    FORMAT(/,E10.5)
      WRITE(LW,1000)(C(J),J=1,M)
      DE1=0.
      DE2=0.
      DO 1100 I=1,N
      F(I)=0.
      Y(I)=0.
      DO 1090 J=1,M
      IF(X(I).EQ.0) GO TO 1091
      F(I)=F(I)+C(J)*(X(I)**(J-1))
      GO TO 1090
1091    F(I)=C(1)
1090    CONTINUE
1094    TEMP(I)=1
      TEMP(I)=1./TEMP(I)
      DE1=DE1+(Y(I)-F(I))**2
      DE2=DE2+Y(I)
1100    CONTINUE
      DE2=DE2/N
      DE3=SQRT(DE1/N)
      DE4=100*DE3/DE2
      DE5=DE1/(N-M)
      WRITE(1,1205)
1205    FORMAT(/," X(I) ",07X," Y(I) ",08X," F(X)",/)
      WRITE(1,1200)(X(I),Y(I),F(I),I=1,N)
      WRITE(LW,1200)(X(I),Y(I),F(I),I=1,N)
1200    FORMAT(3(E12.6,4X))
      WRITE(1,1204)DE4,DE5
      WRITE(LW,1204)DE4,DE5
1204    FORMAT(/,"SIGNA%:",E10.5,5X,"CHI:",E10.5,/)
      GO TO 40
800    WRITE(1,802)
802    FORMAT("!!!!!! C H A U !!!!!")
      END
      SUBROUTINE INVER(A,A1,M)
      DIMENSION A(20,20),A1(20,20),AINV(20,20),DINV(20,20)
      DO 97 L=1,M
      DO 95 I=1,M
      DINV(I,L)=0.
      IF(I.NE.L) GO TO 3
      DINV(I,L)=1.
3    CONTINUE
      DO 5 I=1,M
      DO 4 J=1,M
4    AINV(I,J)=A(I,J)

```



```

5      CONTINUE
      MINV=M-1
      DO 30 I=1,MINV
      DO 20 J=I+1,M
      PIVOT=-AINV(J,I)/AINV(I,I)
      DINV(J,L)=DINV(J,L)+PIVOT*DINV(I,L)
      DO 10 K=1,M
      AINV(J,K)=AINV(J,K)+PIVOT*AINV(I,K)
10     CONTINUE
20     CONTINUE
30     CONTINUE
      DO 60 I=1,M
      II=M-I+1
      SINV=0.
      DO 50 J=1,M
      JJ=M-J+1
      IF(JJ.LE.II) GO TO 50
      SINV=SINV+A1(JJ,L)*AINV(II,JJ)
50     CONTINUE
      A1(II,L)=(DINV(II,L)-SINV)/AINV(II,II)
60     CONTINUE
97     CONTINUE
      END

```

```

*****
*                                &POMBE
*                                3:49 PM TUE., 28 APR., 1987
*****

```

FTN4X

```

PROGRAM POMBE
DIMENSION X(50),Y(50),P(50,20),A(20,20),D(20),C(20),A1(20,20)
DIMENSION V(50),CONST(50),TEMP(50),F(50),SIGMA(50)
DIMENSION AINV(20,20),DINV(20,20),ITITLE(40)
WRITE(1,8)
8  FORMAT("IDENTIFICACION:")
  READ(1,9)ITITLE
9  FORMAT(40A2)
  WRITE(1,10)
10 FORMAT("LU LW")
  READ(1,*)LU,LW
  WRITE(LW,11)ITITLE
11 FORMAT(40A2)
  READ(LU,*)N,M
  READ(LU,*)E1
  DO 13 J=1,M
13  READ(LU,*)C(J)
  DO 20 I=1,N
  READ(LU,*)X(I),Y(I),SIGMA(I),TEMP(I)
20  CONTINUE
  DO 23 I=1,N
  Y(I)=1./Y(I)
23  Y(I)=LOG(Y(I))
40  WRITE(1,21)
21  FORMAT(/,"IRSE.....0",/,"CONTINUAR....1",/,"REVISAR.....2",/
A,"X(I).....3",/,"Y(I).....4",/,"SIGMA(I).....5",/
A,"TEMP(I).....6",/,"PARAMETROS..7 ",/,"ELIMINAR....8",/)
  READ(1,*)P
  P=P+1
  GO TO (500,50,60,62,64,66,68,70,72)P
60  WRITE(1,31)
31  FORMAT("T(MIN)",10X,"(A-X)/A",10X,"SIG(I)",10X,"TEMP",/)
  WRITE(1,32)(X(I),EXP(-Y(I)),SIGMA(I),TEMP(I),I=1,N)
32  FORMAT(4(E10.5,04X))
  GO TO 40
62  WRITE(1,33)
33  FORMAT("DATO NRO:")
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
34  FORMAT("NUEVO DATO:")
  READ(1,*)X(P)
  GO TO 40
64  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
  READ(1,*)Y(P)
  Y(P)=LOG(1./Y(P))
  GO TO 40
66  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
  READ(1,*)SIGMA(P)
  GO TO 40
68  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  WRITE(1,34)
  READ(1,*)TEMP(P)
  GO TO 40
70  READ(1,*)M
  WRITE(1,25)M
  WRITE(LW,25)M
25  FORMAT(/,/,"NRO DE PARAMETROS:",I2,/)
  GO TO 40
72  WRITE(1,33)
  READ(1,*)P
  DO 73 I=P,N
  X(I)=X(I+1)
  Y(I)=Y(I+1)
  SIGMA(I)=SIGMA(I+1)
  TEMP(I)=TEMP(I+1)
73  N=N-1
  GO TO 40
50  DO 100 I=1,N
  DO 90 J=1,M
90  P(I,J)=(X(I))**J
100  CONTINUE
  DO 200 J=1,M
  DO 190 K=J,M
  A(J,K)=0.
  DO 180 I=1,N
180  A(J,K)=A(J,K)+P(I,J)*P(I,K)

```

```

3      DINV(I,L)=1.
      CONTINUE
      DO 5 I=1,M
      DO 4 J=1,M
4      AINV(I,J)=A(I,J)
5      CONTINUE
      MINV=M-1
      DO 30 I=1,MINV
      DO 20 J=I+1,M
      PIVOT=-AINV(J,I)/AINV(I,I)
      DINV(J,L)=DINV(J,L)+PIVOT*DINV(I,L)
      DO 10 K=1,M
      AINV(J,K)=AINV(J,K)+PIVOT*AINV(I,K)
10     CONTINUE
20     CONTINUE
30     CONTINUE
      DO 60 I=1,M
      II=M-I+1
      SINV=0.
      DO 50 J=1,M
      JJ=M-J+1
      IF(JJ.LE.II) GO TO 50
      SINV=SINV+A1(JJ,L)*AINV(II,JJ)
50     CONTINUE
      A1(II,L)=(DINV(II,L)-SINV)/AINV(II,II)
60     CONTINUE
97     CONTINUE
      END

```

```

190  A(K,J)=A(J,K)
200  CONTINUE
    DO 300 J=1,M
      D(J)=0.
      DO 290 I=1,N
        D(J)=D(J)+Y(I)*P(I,J)
300  CONTINUE
      CALL INVER(A,A1,M)
      DO 400 I=1,M
        C(I)=0.
        DO 390 J=1,M
390  C(I)=C(I)+A1(I,J)*D(J)
400  CONTINUE
      WRITE(1,1000)(C(J),J=1,M)
1000  FORMAT(/,E10.5)
      WRITE(LW,1000)(C(J),J=1,M)
      DE1=0.
      DE2=0.
      DO 1100 I=1,N
        F(I)=0.
        V(I)=0.
        DO 1090 J=1,M
          F(I)=F(I)+C(J)*(X(I)**J)
          IF(X(I).EQ.0.) GO TO 1092
1090  V(I)=V(I)+J*C(J)*(X(I)**(J-1))
          GO TO 1094
1092  V(I)=C(1)
1094  TEMP(I)=1./273.15+TEMP(I)
      DE1=DE1+(Y(I)-F(I))*2
      DE2=DE2+Y(I)
1100  CONST(I)=LOG(V(I))
      DE2=DE2/N
      DE3=SQRT(DE1/N)
      DE4=100*DE3/DE2
      WRITE(1,1205)
      WRITE(LW,1205)
1205  FORMAT(/," T(MIN)",07X,"(A-X)/A",08X,"F(X)",11X,"T(C)",/)
      WRITE(1,1200)(X(I),EXP(-Y(I)),EXP(-F(I)),(1./TEMP(I)-273.15),I
A=1,N)
      WRITE(LW,1200)(X(I),EXP(-Y(I)),EXP(-F(I)),(1./TEMP(I)-273.15),I
A=1,N)
      WRITE(1,1204)DE4
      WRITE(LW,1204)DE4
1204  FORMAT(/,"SIGMA2:",E10.5,/)
      WRITE(1,1207)
      WRITE(LW,1207)
1207  FORMAT(/,"T(MIN)",10X,"1/T",10X,"LN K",10X,"K(MIN-1)",/)
1200  FORMAT(4(E10.5,4X))
      WRITE(1,1210)(X(I),TEMP(I),CONST(I),V(I),I=1,N)
      WRITE(LW,1210)(X(I),TEMP(I),CONST(I),V(I),I=1,N)
1210  FORMAT(4(E10.5,4X))
      SMC1=0.
      SMC2=0.
      SMC3=0.
      SMC4=0.
      SMC5=0.
      DO 1600 I=1,N
        SMC1=SMC1+TEMP(I)
        SMC2=SMC2+CONST(I)
        SMC3=SMC3+(TEMP(I)**2)
        SMC4=SMC4+(CONST(I)**2)
        SMC5=SMC5+TEMP(I)*CONST(I)
1600  CONTINUE
        SMC6=N*SMC3-(SMC1**2)
        SMC7=N*SMC4-(SMC2**2)
        SMC8=N*SMC5-SMC1*SMC2
        EACT=SMC8/SMC6
        EORD=(SMC2*SMC3-SMC1*SMC5)/SMC6
        EORD=SMC8/SQRT(SMC6*SMC7)
        WRITE(1,1610)EACT,EORD,ECOR
1610  FORMAT(/,"PEND.:",E10.5,/, "ORD.:",E10.5,/, "CORR.:",E12.5,/)
        WRITE(LW,1610)EACT,EORD,ECOR
        DO 1620 I=1,N
          DESV2=(EORD+EACT*TEMP(I)-CONST(I))*100/CONST(I)
          WRITE(1,1630)I,DESV2
          WRITE(LW,1630)I,DESV2
1630  FORMAT(13X,12,3X,E10.5)
1620  CONTINUE
        DO 1650 I=1,N
          TEMP(I)=(1./TEMP(I))-273.15
          GO TO 40
1650  TEMP(I)=(1./TEMP(I))-273.15
          GO TO 40
500  WRITE(1,502)
502  FORMAT("!!!!!! C H A U !!!!!!!")
      END
      SUBROUTINE INVER(A,A1,M)
      DIMENSION A(20,20),A1(20,20),AINV(20,20),DINV(20,20)
      DO 97 L=1,M
        DO 3 I=1,M
          DINV(I,L)=0.
          IF(J.NE.L) GO TO 3

```

*

&TEOBE

*

3:50 PM TUE., 28 APR., 1987

FTN4X

```

PROGRAM TEORY
DIMENSION X(99),T(99),TK(99),AX(99),C(99),BT(10),Y(99),SIGMA(99)
WRITE(1,4020)
4020 FORMAT("LW")
READ(1,*)LW
WRITE(1,10)
10 FORMAT("A      EA(CAL)")
READ(1,*)A,E
WRITE(1,25)
25 FORMAT("NRO DE PARAMETROS:")
READ(1,*)M
WRITE(1,30)
30 FORMAT("PARAMETROS FNT: ",/)
DO 35 J=1,M
35 READ(1,*)BT(J)
19 WRITE(1,20)
20 FORMAT("T FINAL(MIN):  INT.T(MIN):")
READ(1,*)TF,D
INT=TF/D
N=INT+1
IF(N.GT.99) GO TO 19
R=2.0
DO 100 I=1,N
SIGMA(I)=1.
X(I)=(I-1)*D
Z1=X(I)
T(I)=FNTE(Z1,BT)
TK(I)=273.15+T(I)
100 C(I)=A*EXP(-E/(R*TK(I)))
AX(I)=0.
DO 200 I=2,N
200 AX(I)=AX(I-1)+(C(I)+C(I-1))*D/2.
DO 300 I=1,N
300 AX(I)=EXP(-AX(I))
Y(I)=(1.-AX(I))*100.
WRITE(1,4000)
4000 FORMAT("T(MIN)",10X,"T(C)",10X,"K(MIN-1)",10X,"XX",/)
WRITE(1,4010)(X(I),T(I),C(I),Y(I),I=1,N)
4010 FORMAT(4(E10.5,4X))
WRITE(1,4011)
4011 FORMAT("(A-X)/A:1  (A-X):2")
READ(1,*)LO
IF(LO.EQ.1) GO TO 4014
WRITE(1,4012)
4012 FORMAT("CONC. INICIAL:")
READ(1,*)ACO
DO 4013 I=1,N
4013 AX(I)=ACO*AX(I)
4014 WRITE(1,4015)
4015 FORMAT("NRO DE DATOS FINALES:")
READ(1,*)ND
WRITE(1,4016)
4016 FORMAT("UNO A UNO:1  SERIE:2")
READ(1,*)L
NP=1.
DESYM=0.001
PARAM1=0.
GO TO (4025,4027)L
4025 WRITE(LW,4030)ND,NP
WRITE(LW,4031)DESYM
WRITE(LW,4031)PARAM1
DO 4029 I=1,ND
4029 WRITE(1,4028)
4028 FORMAT("DATO NRO:")
READ(1,*)L1
4029 WRITE(LW,4040)(X(L1),AX(L1),SIGMA(L1),T(L1))
GO TO 4045
4027 NI=(N-1)/ND
WRITE(LW,4030)(N-1)/NI+1,NP
WRITE(LW,4031)DESYM
WRITE(LW,4031)PARAM1
4030 FORMAT(2(I2))
4031 FORMAT(E12.6)
WRITE(LW,4040)(X(I),AX(I),SIGMA(I),T(I),I=1,N,NI)
4040 FORMAT(4(E12.6,4X))
4045 WRITE(LW,4050)A,E
4050 FORMAT(/,"FACTOR DE FRECUENCIA:",E10.5,5X,"E DE ACT.:",E10.5)
WRITE(LW,4060)(BT(J),J=1,M)
4060 FORMAT(E10.5)
WRITE(LW,5000)
5000 FORMAT(/,"T(C)=B1+B2*T+B3*T^2")

```

```
END  
FUNCTION FNTE(Z1,BT)  
DIMENSION BT(10)  
FNTE=BT(1)+BT(2)*Z1+BT(3)*(Z1**2)+BT(4)*(Z1**3)  
RETURN  
END
```

VII: Bibliografía

VII- Bibliografía.

1. Milas, N.A., Davis, P. & Nolan, J.T.; J.Am.Chem.Soc., 77, 2536 (1955). C.A., 50, 5512h.
2. Marvel, C.S. & Nichols, V.; a) J.Am.Chem.Soc., 60, 155 (1938), C.A., 32, 58157; b) J.Org.Chem., 6, 296 (1941).
3. Cadogan, J., Hey D.H. & Sanderson, W.A.; J.Chem.Soc., 4897 (1960).
4. McCulloch, K.J., Morgan, A.R., Nonhebel, A.R., Pauson, P.L., White, G.; a) J.Chem.Research (M), 0601 (1980), (S), 2, 35 (1980), C.A., 93, 114463d; b) J.Chem.Research (M), 0651 (1980), (S), 9, 284 (1980), C.A., 94, 15061k; c) J.Chem.Research (S), 2, 34 (1980).
5. Sanderson, J.R., Zeiler, A.G. & Witerdink, R.J.; J.Org.Chem., 40, 2239 (1975).
6. McCulloch, K.J., Morgan, A.R., Nonhebel, A.R., Pauson, P.L., a) J.Chem.Research (M), 0629 (1980), (S), 2, 35, (1980); b) J.Chem.Research (M), 0651 (1980), (S), 2, 36, (1980).
7. Criegee, R., Schnorrenberg, W. & Becke, J.; Ann., 565, 7 (1949).
8. Criegee, R. & Paulig, G., Chem.Ber.; 88, 712 (1955).
9. Criegee, R. & Metz, K.; Chem.Ber.; 89, 1714 (1956).
10. Brune, H.A., Wulz, K. & Hetz, W.; Tetrahedron, 27, 3629 (1971).
11. Bertrand, M., Fliszar, S. & Rousseau, Y.; J.Org.Chem., 33, 1931 (1968). C.A., 69, 2355t.
12. Baeyer, A. & Villiger, V.; Ber., 32, 3625 (1899).
13. Kohler, P. & Richtmayer, V.; J.Am.Chem.Soc., 52, 2038

(1930).

14. Murray, R.W., Lin, J.W. & Grumke, D.A.; Advan.Chem.Ser.; 112, 9 (1972). C.A., 77, 113541k.
15. Kambara, S., Okita, K. & Muto, C.; Chem.High Polymers, 5, 201 (1948). C.A., 46, 1795h.
16. Kambara, S., Okita, K. & Tajima, S.; a) J.Chem.Society Japan, 70, 31 (1949), C.A., 45, 2916e; b) J.Soc.Rubber Ind. Japan, 21, 160 (1948). C.A., 43, 5622c.
17. Dilthey, W., Inkel, M. & Stephan, H.; J.Prakt.Chem., 154, 219 (1940).
18. Bartlett, P.D. & Traylor, T.G.; J.Am.Chem.Soc., 84, 3408 (1962). C.A., 58, 1328f.
19. Murray, R.W. & Suzni, A.; J.Am.Chem.Soc., 95, 3343 (1973). C.A., 79, 31225n.
20. Murray, R.W. & Agarwal, S.; Photochem.Photobiol., 35, 31 (1982). C.A., 96, 180448r.
21. Yokoyama, T. & Yukawa, Y.; Mem.Inst.Sci.Ind.Research, Osaka University, 12, 159 (1955). C.A., 50, 16716h.
22. Miura, M., Nojima, M. & Kusabayashi, S.; J.Chem.Soc. Perkin trans., 1, 9, 1950 (<1980). C.A., 93, 204228k.
23. Story, P.R. & Busch, P. in E.C.Taylor (Editor); Advances in Organic Chemistry; Vol. 8; Wiley (1972).
24. Vosfolomuva, E.K. & Ershov, N.N.; Zhur. Priklad. Khim., 27, 632 (1954). C.A. 48, 14171i.
25. a) Cafferata, L.F.R., Eyler, G.N. & Mirífico, M.V.; J. Org. Chem., 49, 2107 (1984); ibid, 50, 3245 (1985); b) Cafferata, L.F.R. & Quintans, M.T.; Anales Asoc.Quim. Argentina, 68, 129 (1980); c) Cafferata, L.F.R. & Mirí-

- fico, M.V.; Anales Asoc.Quím. Argentina, 74, 501 (1986);
- d) Cafferata, L.F.R. & Mirífico, M.V.; Anales Asoc.Quím. Argentina, 70, 29 (1982)
26. Nonhebel, D.C. & Walton, J.C.; Free Radical Chemistry, Cambridge University Press, London, Chapter 13 (1984).
27. Nozaki, K. & Bartlett, P.D.; J.Am.Chem.Soc., 68, 1686 (1946).
28. J.S. Bagdasarian & R.M. Militinskaia; Revista de Fisico-Química (en idioma Ruso), tomo XXVII, edic. 3. pag. 420 (1953).
29. Eberhardt, M. & Eliel, E.L.; J.Org.Chem., 27, 2289 (1962).
30. Russell, G.A. & Bridger, R.F.; J.Am.Chem.Soc., 85, 3765 (1963).
31. Tokumaru, K., Horie, K. & Simamura, S.; Tetrahedron, 21, 867 (1965).
32. Kryger, R.G., Lorand, J.P., Stevens, N.R. & Herron, N.R.; J.Am.Chem.Soc., 99, 7589 (1977).
33. Wold, S. & Ahlberg, P.; Acta Chem.Scand., 24, 618 (1970).
34. Wold, S.; Acta Chem. Scand., 25, 2531 (1971).
- ~~35. Mason, T.J. & Lorimer, J.P.; Computer & Chemistry, 7,~~
159 (1983).
36. Organic Syntheses, Collective Vol. I, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1946), pag. 226.
37. Catálogo Aldrich, 432C
38. Swain, C.G., Stockmayer, W.H. & Clarke, J.T.; J.Am.Chem.Soc., 72, 5426 (1950).

39. Cafferata, L.F.R., Cañizo, A.I., Eyler, G.N. & Svartman, E.; Comunicación a ser presentada en el VI Congreso Argentino de Fisicoquímica, Río Hondo (Sgo del Estero), Abril de 1989.
40. De Tar, D.F. & Long, R.A.J.; J.Am.Chem.Soc., 80, 4742 (1958).
41. Blomquist, A.T. & Buselli, A.J.; J.Am.Chem.Soc., 73, 3883 (1951).
42. Colthrup, N.B., Daly, L.H. & Wiberley, S.E.; "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press., pág. 71 (1968).