

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

INFLUENCIA DEL DISOLVENTE SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION

SUSTENTANTES:

LUIS RODRIGUEZ ARRIOLA	INGENIERO QUIMICO
RAFAEL <u>JUAN</u> <u>SANCHEZ</u>	QUIMICO

1 9 7 8



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978
N.º ~~375~~ 369
FECHA _____
NR.º _____
S. _____

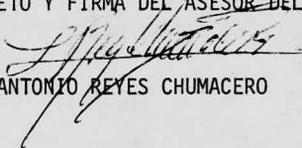


PRESIDENTE: PROF. FRANCISCO JAVIER GARFIAS A.
VOCAL: PROF. ROBERTO ENRIQUEZ MENDOZA
SECRETARIO: PROF. ANTONIO REYES CHUMACERO
1er. SUPLENTE: PROF. JUAN M. LOMELIN G.
2o. SUPLENTE: PROF. ERNESTO ZELLER

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA , U.N.A.M.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE: LUIS RODRIGUEZ ARREOLA Y
RAFAEL JUAN SANCHEZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:


ING. ANTONIO REYES CHUMACERO

Con amor y gratitud

a mis padres:

Sr. José Rodríguez Silva

Sra. Socorro Arreola de R.

A mi hermano:

Ing. José C. Rodríguez A.

A mis Maestros

A mi Escuela

A mis amigos

Luis Rodríguez Arreola

A mi Abuelita Isaura

Rafael Juan Sánchez

I N D I C E

Pag.

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
I-1.- Comportamiento general de una Solución Regular	2
I-2.- Isomeria CIS-TRANS	5
CAPITULO II	
II-1.- Derivación de las ecuaciones para So- luciones Regulares	7
II-2.- Generalidades de la teoria del Comple- jo activado	10
II-3.- Tratamiento Termodinámico de la velo- cidad de reacción	11
CAPITULO III	
III-1.- Relación entre P_{is} y velocidad de reacción	14
CAPITULO IV	
IV-1.- Método experimental	18
IV-2.- Procedimiento Analítico	19
IV-3.- Tratamiento de datos	21
IV-4.- Resultados	22
DISCUSION Y CONCLUSIONES	26
BIBLIOGRAFIA	29

I N T R O D U C C I O N

Se intenta dar una visión general del problema de la influencia del medio en reacciones unimoleculares y en disolventes no polares, que se manifiesta en el cambio de la velocidad de reacción con el cambio del disolvente. Además, los parámetros de la ecuación de Arrhenius A y E factor de frecuencia y energía de activación, deben reflejar sustancialmente el cambio de disolvente en el cual se efectúa la reacción. Para ello es necesario tomar un modelo molecular de solución para estudiar la interacción entre las partículas involucradas, y que nos dé una relación del intercambio de energía de esta interacción con alguna propiedad característica del disolvente y la velocidad de reacción.

Para simplificar el estudio del problema mencionado se hace uso del modelo de Solución Regular, que bajo las consideraciones teóricas de la interacción de una molécula y sus alrededores arriba al importante concepto de Presión Interna, que refleja en gran extensión la habilidad de un disolvente dado para influir directamente en la cinética de una reacción.

Las relaciones que plantean la influencia del disolvente sobre la velocidad de una reacción, se tratarán de comprobar y generalizar en este trabajo mediante una reacción unimolecular. Concretamente, la isomerización cis-trans de Estilbeno en una serie representativa de diversos tipos moleculares de disolventes relativamente no polares.

C A P I T U L O I

I-1.- Comportamiento General de una Solución Regular.

El modelo de solución regular se planteó como una respuesta a los problemas de solubilidad, por la observación de que cuando se disolvían algunas sustancias en diversos solventes, resultaban soluciones un tanto especiales como sencillas. El antecedente inmediato que se escogió para atacar este problema fué el de que estas soluciones obedecieran la ley de Raoult, a saber: si se considera una mezcla líquida binaria compuesta de N_1 moles de X_1 y N_2 moles de X_2 . Sean P_1 y P_2 las presiones parciales de vapor sobre la solución y P_1^o y P_2^o las presiones de vapor de los componentes puros, entonces debe cumplirse que

$$P_1 = P_1^o \chi_1 \quad \text{y} \quad P_2 = P_2^o \chi_2$$

Suponiéndose que las moléculas debían ser suficientemente parecidas para experimentar en la solución fuerzas de interacción semejantes a las que experimentarían estando al estado puro.

La cuestión a aclarar en este planteamiento es. Dado que las soluciones no van a obedecer rígidamente las ecuaciones, por la desigualdad en las fuerzas de interacción entre pares. Qué criterio se va a establecer para determinar si las moléculas son suficientemente iguales o desiguales ?

Si se grafica la ecuación $P = P^o X$ resulta la recta (a) de la figura I-1 que nos permite conocer la presión de vapor de una solución a una composición dada.

En soluciones reales se encuentra que cuando las interacciones entre moléculas distintas son menores que entre iguales, las moléculas escapan con mayor facilidad y la presión de vapor (curva c) es mayor que la ideal. A este comportamiento se le llama desviación positiva. Similarmente, las soluciones en que las interacciones entre moléculas distintas son mayores que

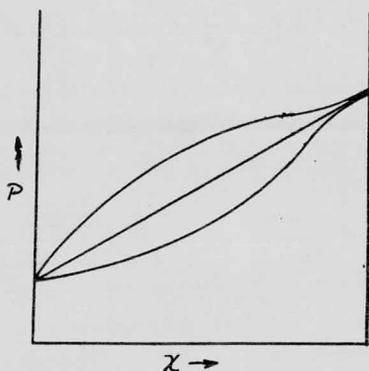


Fig. I-1

entre iguales se les llama solu
ciones con desviación negativa
(curva b).

En 1916, J.H. Hildebrand¹
estableció como criterio del cum
plimiento de la ley de Raoult
el concepto de Presión Interna.
En gases van der Waals la pre
sión interna es a/v . Este tér
mino se opone al movimiento tér
mico de las moléculas consecuen
tamente, el criterio para decidi
dir si dos tipos de moléculas

son o no semejantes lo constituye la diferencia relativa de pre
siones internas.

Ahora bién, se sabe que la ecuación de van der Waals no es
apropiada para considerar fases condensadas ya que en líquidos
normales a bajas temperaturas los valores de a y b no varían u
niformemente. Para líquidos se define la presión interna como
 $\Delta H_v/V$ donde ΔH_v es la entalpía de vaporización del líquido y
V es el volumen molar del mismo.

En la ecuación de van der Waals no se toma en cuenta la po
laridad de una especie que en fases condensadas es factor deter
minante en su comportamiento; este hecho es la objeción más gran
en su aplicación a la teoría del estado líquido. La polaridad
en una sustancia origina que las moléculas se asocian en diver
sos grados y tiendan a formar complejos moleculares. Además las
moléculas no polares o ligeramente polares tienden a presentar
dipolos inducidos frente a solventes muy polares y se puede con
cluir que las constantes de van der Waals serán anormales y va
riarán de manera poco generalizable.

Consideremos dos tipos de moléculas X (no polar) y Y (po
lar) en una mezcla. Se espera que las atracciones entre X-Y sean

mayores que entre X-X pero menores que Y-Y y si las diferencias entre estas fuerzas son suficientemente grandes, podría haber una separación de fases y las desviaciones de la ley de Raoult serían grandes y positivas. En mezclas de dos líquidos polares Y_1 y Y_2 las soluciones son más complejas, si son igualmente polares pudiera ser que obedecieran la ley de Raoult pero si son distintas las soluciones tendrán desviaciones negativas.

Podemos imaginar que dos líquidos igualmente no polares en estado puro tendrían un comportamiento diferente frente a solventes polares; se puede argumentar, considerando los volúmenes molares, que sufrirán una distorsión en su simetría original debido al momento dipolo inducido por los solventes polares. Esto es válido para sustancias como I_2 y Cl_2 al estado líquido, la serie de parafinas, etc. La diferencia en polaridad no se deberá a la diferente naturaleza de los átomos que las componen sino a la distribución de los electrones en los mismos.

Todo lo anterior se puede generalizar de la siguiente manera:

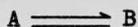
1).- Las mezclas de líquidos no polares, con aproximadamente igual presión interna, obedecen la ley de Raoult.

2).- Las mezclas de líquidos no polares con diferente presión interna presentan desviaciones positivas.

3).- En mezclas de un líquido polar y otro no polar se puede esperar lo mismo que en el inciso 2.

4).- En mezclas de líquidos polares, puede haber desviaciones positivas o negativas, predominando estas últimas.

Sabemos ahora que una sustancia es más o menos soluble dependiendo de la diferencia relativa de presiones internas. En base a este criterio se puede intentar determinar el sentido en que se encuentra desplazado un equilibrio en los siguientes términos: consideremos el equilibrio de una reacción unimolecular



la constante de equilibrio K , viene dada por²

$$K = a_B / a_A = \gamma_A / \gamma_B K_0$$

con las siguientes observaciones; K variará con el cambio de medio en la medida en que γ_A y γ_B lo hagan y $K = K_0$ cuando reactivo y producto obedezcan la ley de Raoult.

Si el producto tiende a formar agregados moleculares con el solvente esto disminuirá su coeficiente de actividad lo que se reflejará en un aumento de K . La disminución de esta vendría dada por la asociación de reactivo y solvente. Ahora bien, comparando dos solventes C (alta presión interna) y D (baja presión interna) y que el producto es de alta presión interna y que la reacción se lleva a cabo en el solvente C, debe suceder entonces que la afinidad entre producto y solvente hará que el equilibrio se desplace a la izquierda, lo contrario sucederá en el solvente D. Es decir, la solubilidad de uno de los componentes puros en forma sólida o gaseosa en la solución depende de la desviación de esta con respecto a la ley de Raoult. La solubilidad será alta en soluciones con desviaciones positivas y viceversa.

Si quisieramos obtener buen rendimiento de un producto, debemos escoger un solvente que sea apropiado para él y con poca afinidad para el reactivo.

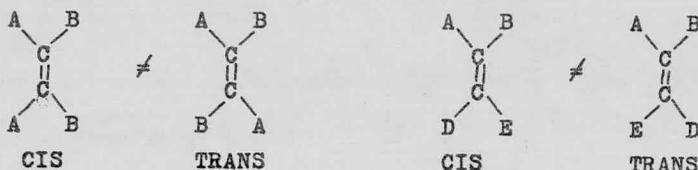
De manera general la calidad de un disolvente para una reacción dada se influye por todos los factores que afecten la solubilidad, pero principalmente la presión interna, polaridad y su capacidad de asociarse con el producto.

Los primeros en establecer empíricamente la influencia del disolvente sobre la velocidad de reacción fueron M. Richardson y F.G. Soper³, quienes encontraron que cuando los productos de una reacción son de alta presión interna, la velocidad de reacción será mayor si se lleva a cabo en un disolvente de alta presión interna y viceversa.

I-2.- Isomería CIS - TRANS⁴

Las reacciones unimoleculares son de interés, desde el punto de vista de este trabajo, por la gran simplificación que representan para el tratamiento matemático del modelo cinético.

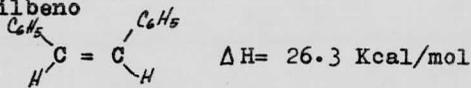
De estereoquímica se sabe que, en general, todo compuesto del carbono con una configuración capaz de dar una imagen en el espejo, que no se pueda sobreponer a la original, se le llama estereoisómero. Existe una clase de estereoisómeros denominados diasterómeros o isómeros geométricos, cuya característica principal es que existe en compuestos que contienen un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ o de cualquier otro tipo de doble enlace p.ej. $-\text{N}=\text{N}-$ (azocompuestos), a un par de isómeros se les denomina CIS- (del mismo lado) y TRANS- (al otro lado), se les asigna configuración de acuerdo al siguiente esquema, que presenta las tres posibilidades en esta isomeria.



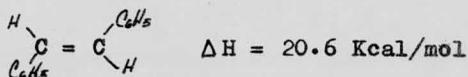
NO HAY ISOMERIA GEOMETRICA

Un par de isómeros CIS-TRANS difieren marcadamente en propiedades físicas y en principio es posible separarlos debido a que presentan diferente polaridad, adsorción, etc. Además las propiedades químicas también difieren es decir, reaccionan con los mismos reactivos a diferentes velocidades.

Las reacciones CIS-TRANS son catalizadas por ácidos de Lewis. La estabilidad de un isómero esta indicada en términos generales por su calor de hidrogenación, por ejemplo para el isómero CIS de Estilbeno



para el TRANS



el compuesto TRANS es más estable que el CIS por 5.7 Kcal/mol, por experiencia se sabe que es fácil pasar de CIS a TRANS, pero no viceversa.

C A P I T U L O II

II-1.- Derivación de las ecuaciones para Soluciones Regulares.

En 1929 J.H. Hildebrand⁵ estableció una categoría de soluciones no ideales a las cuales denominó Regulares. El comportamiento de estas soluciones se caracteriza por la ausencia de interacciones específicas tales como puentes de Hidrógeno, asociación molecular, solvatación, etc. así, su entropía de mezclado es igual a la entropía de mezclado de una solución Ideal, propiamente dicha, pero tiene entalpía de mezcla diferente de cero. En estas soluciones las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes son mayores que entre iguales y el volumen molar puede ser diferente, sin embargo, estos factores son suficientemente moderados para que el movimiento térmico de las especies involucradas proporcione una distribución al azar

Ciertos líquidos puros presentan propiedades que asociamos con la idea de normales, este criterio es un poco vago ya que no hay un límite definido para esta clasificación, pero ha resultado ser muy útil.

Consideremos una Solución Regular en que los componentes tienen el mismo tamaño, de los muchos estudios estadísticos sobre este tipo de sistemas se ha llegado a la ecuación (para dos componentes) de energía libre de mezclado:

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \chi_1 + n_2 \ln \chi_2) + (n_1 + n_2) \chi_1 \chi_2 W \quad (1)$$

donde W es una medida de la desviación de la ley de Raoult.

El segundo término de la ecuación se conoce como energía libre de mezcla en exceso, por lo que podemos establecer que:

$$\Delta G_M^E = (n_1 + n_2) \chi_1 \chi_2 W \quad (2)$$

En el modelo molecular de solución regular, ω se relaciona con la diferencia en energía de atracción de moléculas diferentes, comparada con la energía media de atracción de moléculas iguales. Supongamos que las moléculas de la solución ocupan $N_a + N_b$ sitios en el líquido y que tienen un número de coordinación Z entonces debe haber $1/2 Z N_a$ interacciones del componente a con la molécula que tenga más próxima, y para el componente b $1/2 Z N_b$. La probabilidad de interacción de las moléculas de a y b serán sus fracciones mol (X_a y X_b) y la probabilidad de que las interacciones sean del tipo a-a, b-b, a-b serán X_a^2 , X_b^2 y $2X_a X_b$. Si las energías de interacción de los pares mencionados se designan por ϵ_{aa} , ϵ_{bb} , ϵ_{ab} respectivamente, la energía de la mezcla viene dada por

$$E_M = 1/2 Z (N_a + N_b) (\epsilon_{aa} X_a^2 + 2 X_a X_b \epsilon_{ab} + \epsilon_{bb} X_b^2) \quad (3)$$

la energía de los componentes puros es

$$E_a + E_b = 1/2 Z (N_a \epsilon_{aa} + N_b \epsilon_{bb}) \quad (4)$$

y ΔE_M tiene la forma

$$\Delta E_M = (1/2 Z) / (N_a + N_b) \cdot N_a N_b (2 \epsilon_{ab} - \epsilon_{aa} - \epsilon_{bb}) \quad (5)$$

donde

$$\omega = N_b Z / 2 (2 \epsilon_{ab} - \epsilon_{aa} - \epsilon_{bb}) \quad (6)$$

La ΔE_M puede identificarse con la energía libre en exceso de la ecuación (1). Una consecuencia inmediata de lo antes mencionado es que si el potencial químico para un sistema real se da por

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln X_1 + \omega X_2^2 \quad (7)$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT \ln X_2 + \omega X_1^2 \quad (8)$$

los estados de referencia son los componentes puros, entonces las actividades se expresan como y para los coeficientes de actividad $\ln a_1 = (\mu_1 - \mu_1^0) / RT = \ln X_1 + \frac{\omega}{RT} X_2^2 \dots (9)$ $\ln a_2 = \ln X_2 + \frac{\omega}{RT} X_1^2$ (10)

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 / RT [Z N_b / 2 (2 \epsilon_{ab} - \epsilon_{aa} - \epsilon_{bb})] \quad (11)$$

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 / RT [Z N_a / 2 (2 \epsilon_{ab} - \epsilon_{aa} - \epsilon_{bb})] \quad (12)$$

Para el caso de una mezcla binaria con moléculas de diferente tamaño, en 1906 van Laar⁵ dedujo una expresión para la ΔG_M^E basada en la ecuación de van der Waals que viene dada por

$$\Delta G_M^E = a_{12} \frac{b_{1b_2} n_1 n_2}{n_1 b_{11} + n_2 b_{22}} \quad (13)$$

de donde por el razonamiento anterior, se deduce que

$$\ln \gamma_1 = a_{12} b_1 Z_2^2 / RT \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = a_{12} b_2 Z_1^2 / RT \quad (14)$$

$$Z_2 = \frac{n_2 b_2}{n_1 b_1 + n_2 b_2} \quad ; \quad Z_1 = \frac{n_1 b_1}{n_1 b_1 + n_2 b_2}$$

donde a_{12} es el parámetro que expresa la desviación de la solución ideal y b son los parámetros de volumen molecular de la ecuación de van der Waals.

La objeción inmediata a esta expresión es que la ecuación de van der Waals no es apropiada para tratar fases condensadas por lo que en 1931 Scatchard⁶ estableció las variables Z como fracciones de volúmenes de los componentes en consideración, así

$$\phi_1 = \frac{n_1 \bar{V}_1}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2} \quad \text{y} \quad \phi_2 = \frac{n_2 \bar{V}_2}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2}$$

donde las \bar{V} son los volúmenes molares de los componentes puros de esta manera nuestra ecuación de ΔG_{M} es

$$\Delta G_{M}^E = a_{12} V \phi_1 \phi_2 = a_{12} (n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2) \phi_1 \phi_2 \quad (15)$$

$V =$ volumen molar de solución $= n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$

además, propuso para a_{12} la expresión

$$a_{12} = \left\{ \left[\frac{(\Delta E_v)_1}{\bar{V}_1} \right]^{1/2} - \left[\frac{(\Delta E_v)_2}{\bar{V}_2} \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (16)$$

donde las ΔE_v son energías de vaporización, aproximadamente

$\Delta H_v - RT$. De donde se deduce, para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = (a_{12} \bar{V}_1) / RT \cdot \phi_2^2 \quad (17)$$

$$\ln \gamma_2 = (a_{12} \bar{V}_2) / RT \cdot \phi_1^2$$

En 1933 J.H. Hildebrand y S.E. Wood⁷ dedujeron la ecuación (16) basándose en cálculos estadísticos de funciones de distribución molecular. Dieron el nombre de Presión Interna al cociente $(\Delta E_v / V)$ que se relaciona con el parámetro de solubilidad por

$$\delta_1 = \left[\frac{(\Delta E_v)_1}{\bar{V}_1} \right]^{1/2} = P_{i1}^{1/2} \quad (18)$$

donde P_i es presión interna

Con las ecuaciones (16), (17) y (18) la expresión para el coeficiente de actividad es

$$\ln \gamma_2 = \bar{V}_2 \rho_2^2 / RT (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (19)$$

y si los volúmenes molares son iguales

$$\ln \gamma_2 = \chi_2^2 / RT (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (20)$$

II-2.- Generalidades de la Teoría del Complejo Activado

En 1935 Eyring⁸ estableció que para una reacción del tipo



las A's representan los reactivos, C al complejo activado y las B's a los productos. La constante de velocidad de reacción esta dada por

$$k_r = \kappa K^\ddagger (kT/h) \quad (21)$$

o bien

$$k_r = \kappa (F_a / F_n) C^{-E_a/RT} (kT/h) \quad (22)$$

κ = coeficiente de transmisión. Es la probabilidad de que una molécula de complejo activado cruce la barrera de energía potencial. Para muchas reacciones es la unidad.

F_a = función de partición del complejo activado.

F_n = función de partición de los reactivos.

E_a = energía de activación teórica

$\frac{kT}{h}$ = factor de frecuencia universal.

En la siguiente discusión, se supone que el estado de referencia es el gas a dilución infinita, para el cual las actividades pueden igualarse con las concentraciones.

Para una reacción en fase condensada puede escribirse

$$K^\ddagger = \sigma^\ddagger / (a_1 \dots a_n) = \gamma^\ddagger c^\ddagger / (\gamma_1 \dots \gamma_n \dots c_1 \dots c_n) \quad (23)$$

$$\text{si } K_o^\ddagger = c^\ddagger / (c_1 \dots c_n)$$

entonces

$$k_r = \kappa K_o^\ddagger (\gamma_1 \dots \gamma_n) / \gamma^\ddagger (kT/h) \quad (24)$$

donde

a = actividad; c = concentración y γ = coef. de actividad

Los coeficientes de actividad tienden a la unidad cuando el gas se convierte infinitamente diluido.

Para una reacción que se lleva a cabo en una fase condensada, se nota que la velocidad de reacción es más grande que en el gas diluido por un factor $(\gamma_1 \dots \gamma_n) / \gamma^\ddagger$, y es claro que la cancelación exacta de los coeficientes será una cosa casual. En general, la velocidad en fase líquida será diferente que en fase gaseosa.

Para una reacción unimolecular en fase líquida, la ecuación (24) toma la forma

$$k_r = \kappa K_o^\ddagger (\gamma_1 / \gamma^\ddagger) (kT/h) \quad (25)$$

sobre esta ecuación podemos considerar 2 casos principales:

1) Si el complejo activado y las moléculas normales forman una solución ideal, entonces por definición el calor de mezclado es cero y $(\gamma_1 / \gamma^\ddagger) = 1$, lo que implica que las velocidades en fase líquida y en fase gas son iguales, o sea

$$k_r = \kappa K_o^\ddagger (kT/h) \quad (26)$$

2) Si las desviaciones de la idealidad se deben principalmente a cambios en el calor de vaporización (ΔH), entonces la relación de coeficientes de actividad introduce el factor $\zeta^{-\frac{(\Delta H - \Delta H^\ddagger)}{RT}}$ obteniéndose la ecuación

$$k_r = \kappa K_o^\ddagger \zeta^{-\frac{(\Delta H - \Delta H^\ddagger)}{RT}} (kT/h) \quad (27)$$

El término exponencial expresa un cambio en la energía de activación aparente.

II-3.- Tratamiento Termodinámico de la Velocidad de Reacción⁹

Definimos energía libre de activación por

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_p^\ddagger \quad (28)$$

y el calor de activación por

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} \quad (29)$$

donde K_p^\ddagger está en unidades de presión; relacionándose con K_c^\ddagger en unidades de concentración por

$$K_p^\ddagger = K_c^\ddagger (RT)^{1-n} \quad (30)$$

donde n es la molecularidad u orden de la reacción en fase gaseosa; de modo que

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} - (n-1) RT \quad (31)$$

Definimos entropía de activación como

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger) / T \quad (32)$$

Combinando las definiciones anteriores se tiene

$$K^\ddagger = \mathcal{Q}^{\Delta S^\ddagger / R} \mathcal{Q}^{\Delta H^\ddagger / RT} \quad (33)$$

y para la constante de velocidad

$$k_r = (kT/h) \mathcal{Q}^{\Delta S^\ddagger / R} \mathcal{Q}^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (34)$$

Las cantidades ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger son valores para estados estándar. Aunque la notación no lo indica explícitamente, esto está implícito en la ecuación (28). Estas cantidades termodinámicas pueden considerarse como la diferencia entre el complejo activado y los reactivos de los cuales está formado.

Analizamos ahora las relaciones entre las diferentes energías de activación ya definidas.

Al escribir la ecuación de Arrhenius en la forma

$$\ln k_r = -E/R \cdot 1/T + \ln A$$

es evidente que una gráfica de $\ln k_r$ vs. $1/T$ se obtiene una recta con pendiente $-E/R$. A esta E se le llama energía de activación.

Combinando las ecuaciones (31) y (21), considerando el coeficiente de transmisión igual a la unidad, se tiene para una reacción gaseosa

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 d \ln k_r / dT - RT - (n-1)RT \quad (35)$$

$$\text{o} \quad \Delta H^\ddagger = E - nRT \quad (36)$$

Para una reacción en solución

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 d \ln K^\ddagger / dT$$

$$\text{o bien} \quad \Delta H^\ddagger = RT^2 d \ln k_r / dT - RT \quad (37)$$

obteniéndose, por comparación con la ec. de Arrhenius

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (38)$$

La energía de activación teórica E_0 introducida en la ecuación (22), no se puede relacionar directamente a ΔH^\ddagger o E a menos, que se conozca la dependencia de las funciones de partición con la temperatura. Una expresión más exacta que la ecuación de Arrhenius es

$$k_r = AT^m \mathcal{Q}^{-E_0/RT} \quad (39)$$

donde A es independiente de la temperatura y m es una constante empírica. Entonces se puede demostrar que

$$E_0 = E - mRT$$

y de (36) y (38),

para gases $\Delta H^\ddagger = E_0 + (m-n)RT$

y para soluciones $\Delta H^\ddagger = E_0 + (m-1)RT$

Debido a que \underline{m} es usualmente negativa⁹, se tiene

$$\Delta H^\ddagger < E < E_0$$

La ecuación (25) puede escribirse en la forma

$$k_r = k_0 (\gamma/\gamma^\ddagger)$$

donde $k_0 = k_0^* \left(\frac{kT}{h}\right)$ es un estado estándar

(40)

Combinando las ecuaciones (21) y (33) se llega finalmente a

$$k_r = \left(\frac{kT}{h}\right) \underbrace{\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}_{\text{C}} \underbrace{\exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)}_{\text{C}} \quad (41)$$

que es la expresión que nos relaciona la entropía de activación con la velocidad de reacción específica.

CAPITULO III

III-1.- Relación entre P_{is} y velocidad de reacción

En este capítulo se presentan las expresiones¹⁰ que indican en que forma un disolvente influirá en la velocidad de una reacción.

Al combinar las ecuaciones (38), (41) y de Arrhenius se llega a

$$A = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (42)$$

que indica la relación entre la entropía de activación y el factor de frecuencia.

Para una reacción unimolecular del tipo



y considerando que para una reacción en solución las funciones termodinámicas H y S apropiadas, son las cantidades molales parciales \bar{H} y \bar{S} , lo que lleva a las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= \bar{H}_{M^\ddagger} - \bar{H}_X \\ &= (\bar{H}_{M^\ddagger}^\circ + \Delta \bar{H}_{M^\ddagger}) - (\bar{H}_X^\circ + \Delta \bar{H}_X) \\ &= \Delta H_0^\ddagger + (\Delta \bar{H}_{M^\ddagger} - \Delta \bar{H}_X) \end{aligned} \quad (43)$$

donde $H_{M^\ddagger}^\circ$ y H_X° son las entalpías de M^\ddagger y X en sus estados estándar, que por conveniencia son sus líquidos puros y $\Delta \bar{H}_{M^\ddagger}$ y $\Delta \bar{H}_X$ son sus calores molales de solución, ΔH_0^\ddagger representa la energía de activación de la reacción cuando X y M^\ddagger están en sus estados estándar.

La entropía de activación de una reacción en solución puede expresarse de una manera similar.

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_0^\ddagger + (\Delta \bar{S}_{M^\ddagger} - \Delta \bar{S}_X) \quad (44)$$

donde todos los símbolos están definidos de manera similar.

La velocidad de una reacción en solución también puede expresarse en términos de los coeficientes de actividad, como lo expresa la ecuación (40).

De lo expuesto anteriormente puede verse, que la determinación de la influencia del solvente sobre la velocidad reacción puede lograrse por medio de dos caminos.

- 1).- Determinar calores y entropías de solución para reactivo y complejo activado.
- 2).- Determinar los coeficientes de actividad para las dos especies.

La primera de estas alternativas es la que se ha elegido para la elaboración de esta tesis.

De acuerdo a la ecuación (19) tomando una solución diluida y denotando con el subíndice s al solvente y con x al soluto (en este caso el reactivo), puede escribirse

$$\Delta G_M^\ddagger = V_x \left(\left[\frac{(\Delta E_v^\ddagger)_x}{V_x} \right]^{1/2} - \left[\frac{(\Delta E_v^\ddagger)_s}{V_s} \right]^{1/2} \right)^2 \quad (45)$$

por comodidad de notación identificaremos

$$\left[\frac{(\Delta E_v^\ddagger)_x}{V_x} \right] = P_{ix}, \text{ presión interna del soluto}$$

$$\left[\frac{(\Delta E_v^\ddagger)_s}{V_s} \right] = P_{is}, \text{ presión interna del solvente}$$

V_x y V_s = volúmenes molares

En disoluciones podemos considerar $\Delta E = \Delta H$ y al combinarlo con (45) se tiene

$$\Delta \bar{H}_x = V_x \left[(P_{ix})^{1/2} - (P_{is})^{1/2} \right]^2 \quad (46)$$

análogamente

$$\Delta \bar{H}_{M^\ddagger} = V_{M^\ddagger} \left[(P_{iM^\ddagger})^{1/2} - (P_{is})^{1/2} \right]^2 \quad (47)$$

donde P_{iM^\ddagger} y V_{M^\ddagger} son la presión interna y volumen molar del complejo activado. Al combinar las ecuaciones (43), (46) y (47) se obtiene

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \left(V_{M^\ddagger} \left[(P_{iM^\ddagger})^{1/2} - (P_{is})^{1/2} \right]^2 - V_x \left[(P_{ix})^{1/2} - (P_{is})^{1/2} \right]^2 \right) \quad (48)$$

Ahora, si se supone que los volúmenes molares del reactivo y complejo activado son iguales entonces

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + V_x \left[\left\{ (P_{ix})^{1/2} - (P_{iM^\ddagger})^{1/2} \right\} \right] \left[2(P_{is})^{1/2} - (P_{ix} - P_{iM^\ddagger}) \right] = E - RT \quad (49)$$

como P_{iM^\ddagger} y P_{ix} son constantes para una reacción y temperatura dadas entonces, se obtiene una relación lineal entre ΔH^\ddagger o E y $(P_{is})^{1/2}$.

Como ya se ha apuntado, el cambio de disolvente para una reacción dada se debe reflejar en la energía de activación E y en el factor de frecuencia A , por lo que es deseable encontrar una relación que establezca la variación de A con algún parámetro de velocidad de reacción.

Para este problema se escogió una ecuación semiempírica establecida por Evans y Polanyi¹¹. Para un soluto en diversos solventes las entropías y calores molales de solución se expresa por

$$\frac{\Delta \bar{S}}{R} = \int \Delta \bar{H} + C \quad (50)$$

donde: $\Delta \bar{S}$ = entropía molar parcial de solución

$\Delta \bar{H}$ = calor molar parcial de solución

ρ y C son constantes para un soluto dado

Sustituyendo expresiones de esta forma para $\Delta \bar{S}_{M^\ddagger}$ y $\Delta \bar{S}_x$ en la ecuación (44) resulta

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} + (\rho_{M^\ddagger} \Delta \bar{H}_{M^\ddagger} - \rho_x \Delta \bar{H}_x) + (C_{M^\ddagger} - C_x) \quad (51)$$

como los valores de ρ no varían mucho para diferentes soluciones, ρ_{M^\ddagger} y ρ_x pueden considerarse iguales. La expresión se simplifica a

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} - \rho_x \Delta H_0^\ddagger + \Delta C^\ddagger \right) + \rho_x \Delta H^\ddagger \quad (52)$$

donde $\Delta C = C_{M^\ddagger} - C_x$. Cuando la ec. (52) se combina con (49) se obtiene una relación lineal entre $\log A$ y E o ΔH^\ddagger para la reacción en diferentes solventes, la expresión es

$$\log A = \log \left(c \frac{kT}{h} \right) + \frac{1}{2.303} \left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} - \rho_x \Delta H_0^\ddagger + \Delta C^\ddagger \right) + \frac{\rho_x}{2.303} \Delta H^\ddagger \quad (53)$$

Al combinar las ecuaciones (49), (53) y Arrhenius se obtiene una relación lineal entre $\log k$ y $(P_{is})^{1/2}$ para la reacción en diferentes solventes, de la forma

$$\log k_r = J + L (P_{is})^{1/2} \quad (54)$$

donde J y L sólo son funciones de la temperatura.

Debe aclararse que (49) fué derivada usando el modelo de solución regular y (53) proviene de propiedades empíricas de soluciones reales.

Es el propósito del presente trabajo probar la validez de las consideraciones hechas y la certidumbre de las expresiones obtenidas, para ello se ha hecho un estudio del efecto del disolvente sobre la cinética de la isomerización CIS-TRANS de Estilbeno en cinco disolventes.

C A P I T U L O I V

EXPERIMENTO Y RESULTADOS

IV-1.- Método Experimental

Los isómeros CIS y TRANS de Estilbeno fueron preparados por descarboxilación del ácido α -Fenil cinnámico¹² se obtuvo 80% de CIS y 20% de TRANS, ambos presentaron excelentes espectros UV calculándose de ellos una pureza de 99.5% de pureza para los dos isómeros.

No se observó conversión apreciable de CIS a TRANS a las temperaturas empleadas en este estudio (el límite de éstas era la temperatura de ebullición del solvente). Para aumentar la velocidad de reacción se agregó Nitrato de Berilio como catalizador.

Las corridas de reacción a dos temperaturas se llevaron a cabo en sistemas de reflujo como el que se muestra en la Fig. IV-A. Las concentraciones de CIS Estilbeno y Nitrato de Berilio, en todos los disolventes, fueron de 0.05 y 0.01 g/l respectivamente.

Una vez estabilizada la temperatura deseada, se retiraban muestras de reacción aproximadamente cada dos horas hasta completar por lo menos 20 de ellas. Las muestras de 1 ml se enfriaban, aforaban a 10 ml y se analizaban. El análisis se realizó mediante espectrofotometría UV. La presencia de Nitrato de Berilio no afectó en absoluto el análisis.

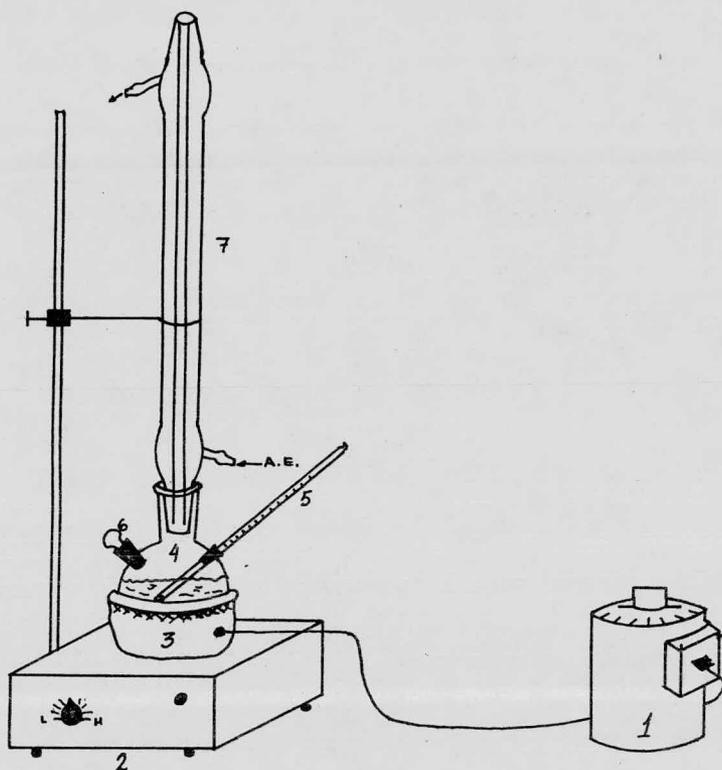


FIGURA IV-A

- 1.- Autotransformador variable
- 2.- Agitador magnético
- 3.- Mantilla de calentamiento
- 4.- Matraz de reacción
- 5.- Termómetro
- 6.- Tapón esmerilado (19/23)
para sacar la muestra
- 7.- Refrigerante de Agua

Los disolventes usados fueron todos grado espectroscopia - (Uvasol) adquiridos de la compañía Merck. El nitrato de Berilio empleado fué grado R.A. adquirido de la misma compañía.

El análisis de las muestras se efectuó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Coleman Mod. 55, UV-VIS Digital. Rango de long. de onda 325-800, 200-800 nm ; exactitud de long. de onda ± 1 nm. ; exactitud fotométrica $T \pm 0.3\%$, $A \pm 0.5\%$; reproducibilidad $T \pm 0.15\%$, $A \pm 0.25\%$.

IV-2.- Procedimiento Analítico¹³

El análisis cuantitativo por métodos espectrofotométricos, se basa en la consideración de que la ley de Beer, que relaciona la absorbencia con la concentración, se cumple tanto para una mezcla de sustancias como para un solo compuesto. Esta ley lleva a la relación.

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (55)$$

Donde A = absorbencia
 a = absortividad específica
 b = longitud del paso óptico
 c = concentración g/l

De lo anterior se deduce que para una mezcla y a una longitud de onda dada, se tiene

$$A = A_1 + \dots + A_n$$

y de (55)

$$A = b(a_1 C_1 + \dots + a_n C_n) \quad (56)$$

Así, si se conocen las absortividades, a_n , de todos los compuestos presentes en la mezcla, entonces solo será necesario medir A de la mezcla a n longitudes de onda y así conocer las n concentraciones.

Aquí estuvieron presentes los dos componentes, CIS y TRANS Estilbeno. Como generalmente la longitud del paso óptico (b) es 1 cm. entonces a una longitud de onda analítica λ' , la ecuación (56) toma la forma:

$$A' = a_1' C_1 + a_2' C_2 \quad (57)$$

y a una long. de onda analítica λ''

$$A'' = a_1'' C_1 + a_2'' C_2 \quad (58)$$

Resolviendo las ecuaciones (57) y (58) para C_1 y C_2 se tiene

$$C_1 = \frac{A' O_2'' - A'' O_2'}{A' O_2'' - A'' O_2'} \quad (59)$$

$$C_2 = \frac{A'' O_1' - A' O_1''}{A' O_2'' - A'' O_2'} \quad (60)$$

En este trabajo se ha preferido usar las fracciones peso de cada isómero y así:

$$\chi_1 = C_1 / (C_1 + C_2) \quad (61)$$

$$\chi_2 = C_2 / (C_1 + C_2) \quad (62)$$

Combinando las ecuaciones (59) hasta (62) se tiene

$$\chi_1 = \frac{A' O_2'' - A'' O_2'}{A' O_2'' - A'' O_2' + A'' O_1' - A' O_1''} \quad (63)$$

$$\chi_2 = \frac{A'' O_1' - A' O_1''}{A' O_2'' - A'' O_2' + A'' O_1' - A' O_1''} \quad (64)$$

dividiendo numerador y denominador en ambas ecuaciones por A'' se llega finalmente a

$$\chi_1 = \frac{(A'/A'') O_2'' - O_2'}{(A'/A'')(O_2'' - O_2') - (O_2'' - O_1')} \quad (65)$$

$$\chi_2 = \frac{O_1' - (A'/A'') O_1''}{(A'/A'')(O_2'' - O_1'') - (O_2'' - O_1')} \quad (66)$$

Estas dos últimas ecuaciones fueron las utilizadas en el presente trabajo para determinar la composición de cada muestra.

Las longitudes de onda analíticas para cada disolvente fueron elegidas de la siguiente manera.

Se corrieron los espectros en la zona UV para cada isómero en cada disolvente. De estos espectros se determinaron las absorptividades para cada solvente.

Nuevamente, para cada solvente se prepararon mezclas de composición conocida de los dos isómeros, se leyeron sus absorbencias en la gama de long. de onda comprendida entre 200 y 350 nm con incrementos de 5 unidades de long. de onda entre cada lectura, luego se escogían parejas de long. de onda y a sus lecturas se les aplicaban las ecuaciones (65) ó (66) y se elegían como long. de onda analíticas aquellas que predecían con menor error la composición de las mezclas de prueba.

La tabla IV-1 muestra las parejas de long. de onda analíticas así como los valores de absorptividad para cada especie.

utilizados finalmente para el análisis en cada disolvente.

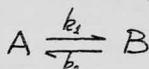
El subíndice 1 se refiere al Cis-Estilbeno y el 2 al Trans.

	λ'_{nm}	λ''	σ'_1	σ''_1	σ'_2	σ''_2
BENCENO	310	285	25.45	54.77	205.00	171.00
TOLUENO	325	295	14.00	48.88	66.66	102.22
XILENO	324	297	11.13	56.40	64.00	107.40
HEPTANO	320	260	7.00	35.00	137.00	75.40
ISOCTANO	320	265	22.85	66.42	154.00	120.00

Tabla IV-1

IV-3.- Tratamiento de Datos

La reacción de isomerización CIS-TRANS del Estilbeno es reversible de la forma



y ha resultado ser de primer orden¹⁴. Para este tipo de reacciones el modelo cinético⁹ está dado por el siguiente razonamiento.

Sean A, B las concentraciones instantáneas de reactivo y producto, y A_0 la concentración inicial de reactivo, entonces

$$-dA/dt = k_1 A - k_2 B \quad (67)$$

si solo A esta presente al inicio, $A_0 - A = B$ y por lo tanto

$$-dA/dt = (k_1 + k_2)A - k_2 A_0 \quad (68)$$

que por integración da

$$\ln \frac{k_1 A_0}{(k_1 + k_2)A - k_2 A_0} = (k_1 + k_2) t \quad (69)$$

cuando se introduce la concentración al equilibrio y tomando en cuenta que al equilibrio $dA/dt = 0$, se obtiene

$$k_1 A_e = k_2 B_e = k_2 (A_0 - A_e) \quad (70)$$

donde el subíndice e se refiere a las concentraciones al equilibrio, entonces

$$A_e = \frac{k_2}{k_1 + k_2} A_0 \quad (71)$$

y ahora (69) toma la forma

$$\ln \left(\frac{A_0 - A_e}{A - A_e} \right) = (k_1 + k_2) t \quad (72)$$

Se reporta^{14, 15} para la isomerización de CIS a TRANS Estileno, el punto de equilibrio a 7% del isómero cis. Sustituyendo este valor en (72) y atendiendo a la notación empleada en las ecuaciones (65) y (66), donde X_1 se refiere al porcentaje del isómero CIS y X_2 al del TRANS, tenemos

$$\log (93/X_1 - 7) = \frac{(k_1 + k_2)}{2.303} t \quad (73)$$

Al graficar $\log(93/X_1 - 7)$ vs. t se obtiene una línea recta cuya pendiente es la suma de las constantes de velocidad en uno y otro sentido es decir, una constante global de pseudo primer orden

Así la ecuación (73) toma la forma de :

$$\log (93/X_1 - 7) = \frac{k'}{2.303} t \quad (74)$$

IV-4.- Resultados.

Se presenta en la siguiente sección toda la información experimental que creemos es importante para evaluar la reproducibilidad de los datos.

Para cada disolvente se presentan los datos experimentales de velocidad de reacción, los espectros característicos de los dos isómeros de los cuales se obtuvieron los parámetros necesarios para el análisis, las gráficas de velocidad de reacción y por último una tabla general de resultados.

Las gráficas de velocidad que aparecen después de los datos para ella y para cada disolvente, tienen como ordenada $\log(93/X_1 - 7) \times 10^2$ y como abscisa el tiempo t en minutos. Las rectas que se presentan en estas gráficas fueron todas ajustadas por un método de mínimos cuadrados.

cis-STILBENE

6936 UV

Mol. Form. C₁₄H₁₂

Mol. Wt. 180.25

Source Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin

SADTLER

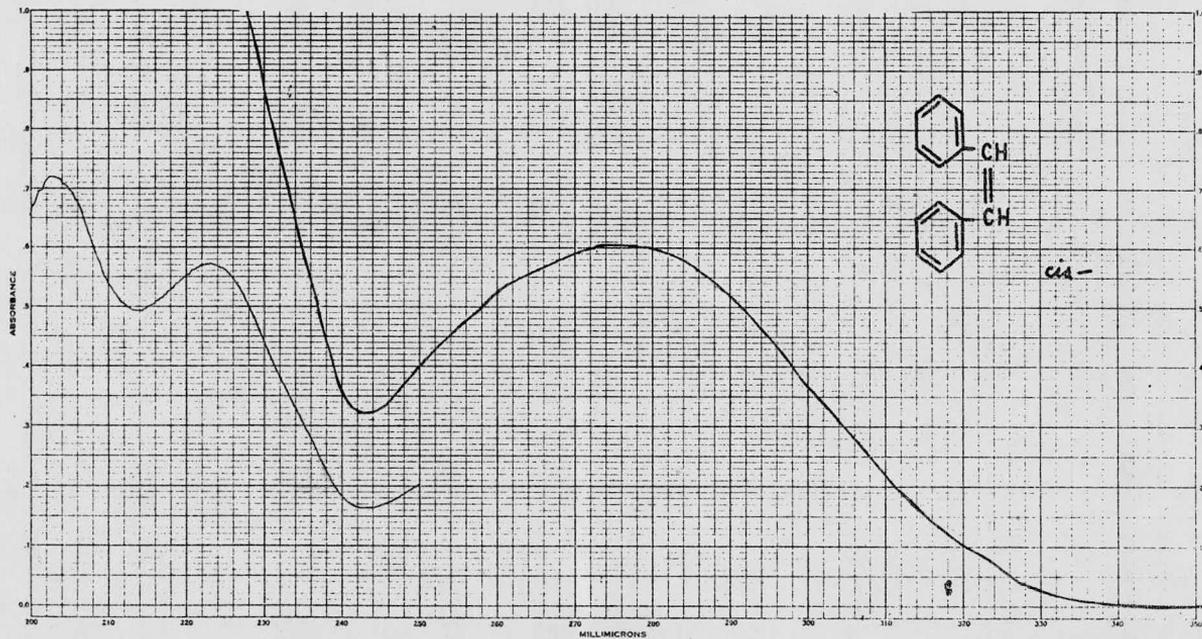
Research Laboratories, Inc.

© 1961

UV

	A	B	C	D	E	F
Conc. g/L	0.100	0.0500				
Cell mm	1	1				
α_m	10900	20600				
λ Max. m μ	276	223				

IR 20498



18440 UV

25



CADTLER RESEARCH LABORATORIES INC.

© 1972

IR 11985

trans-STILBENE

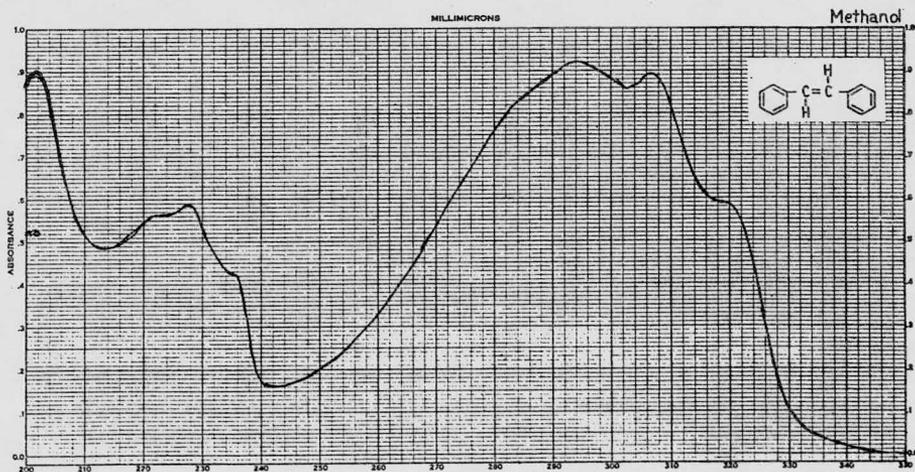
 $C_{14}H_{12}$

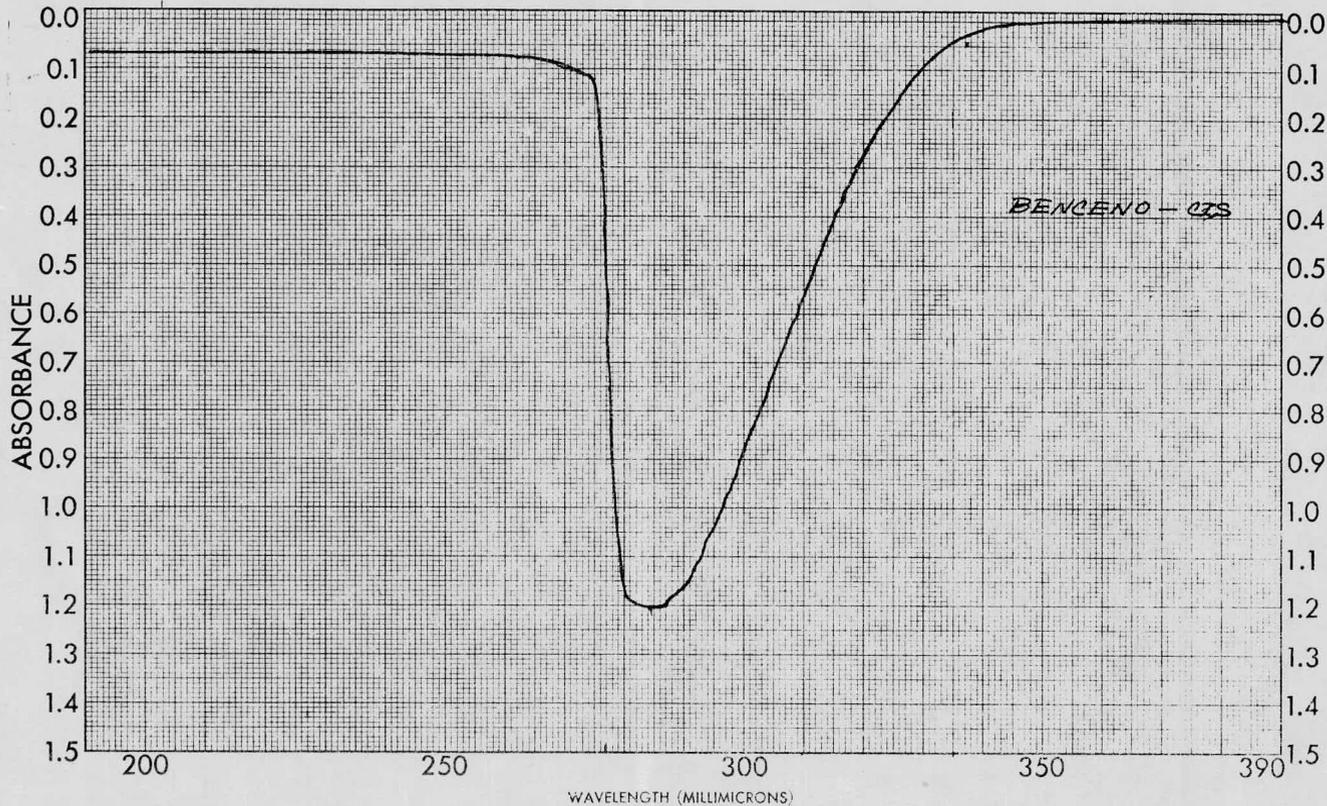
Mol. Wt. 180.25

M.P. 124°C

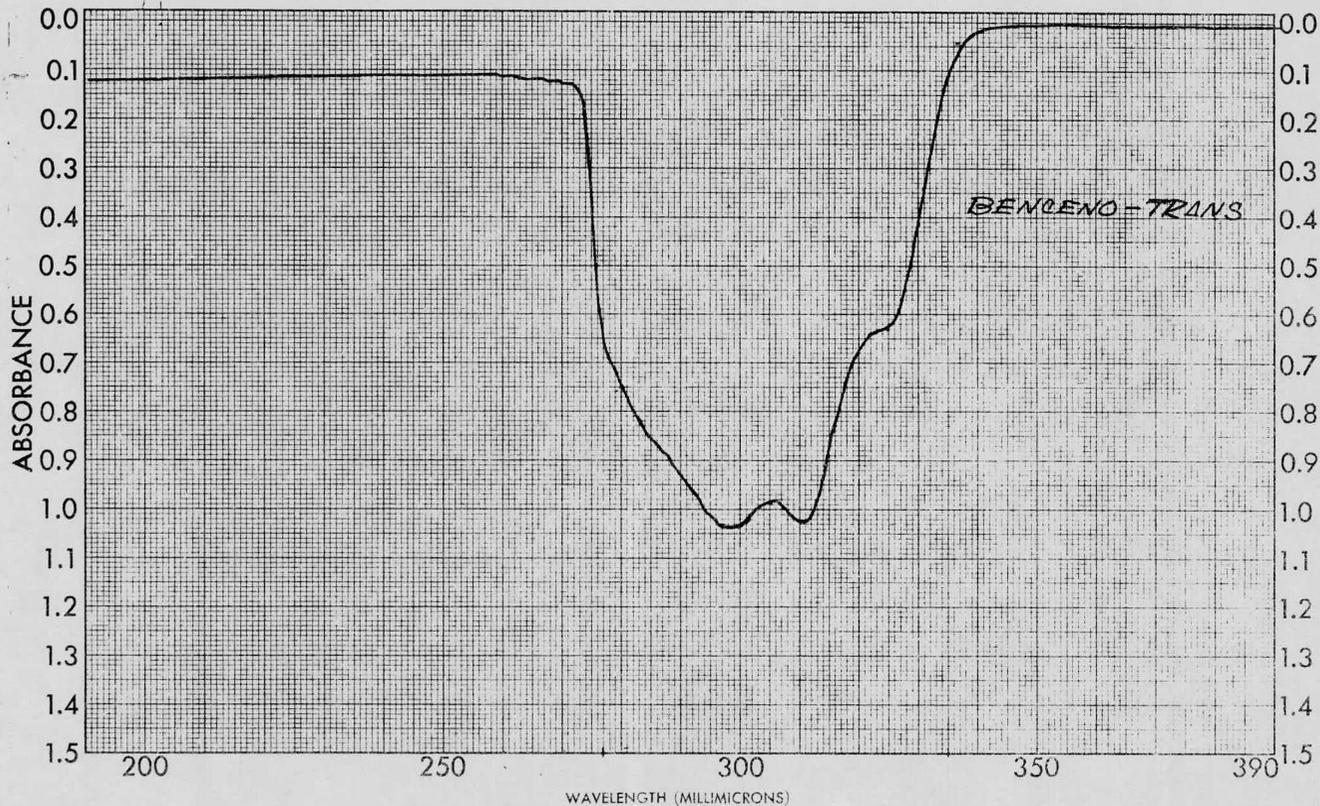
Source: Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin

		A	B	C	D	E
Methanol	Conc. mg/L	0.0500	0.0500	0.0500		
	Cell mm	1	1	1		
	a_m	32100	33200	21000		
	λ Max. μ	307	294	227		
	Conc. g/L					
	Cell mm					
	a_m					
	λ Max. μ					
	Conc. g/L					
	Cell mm					
	a_m					
	λ Max. μ					

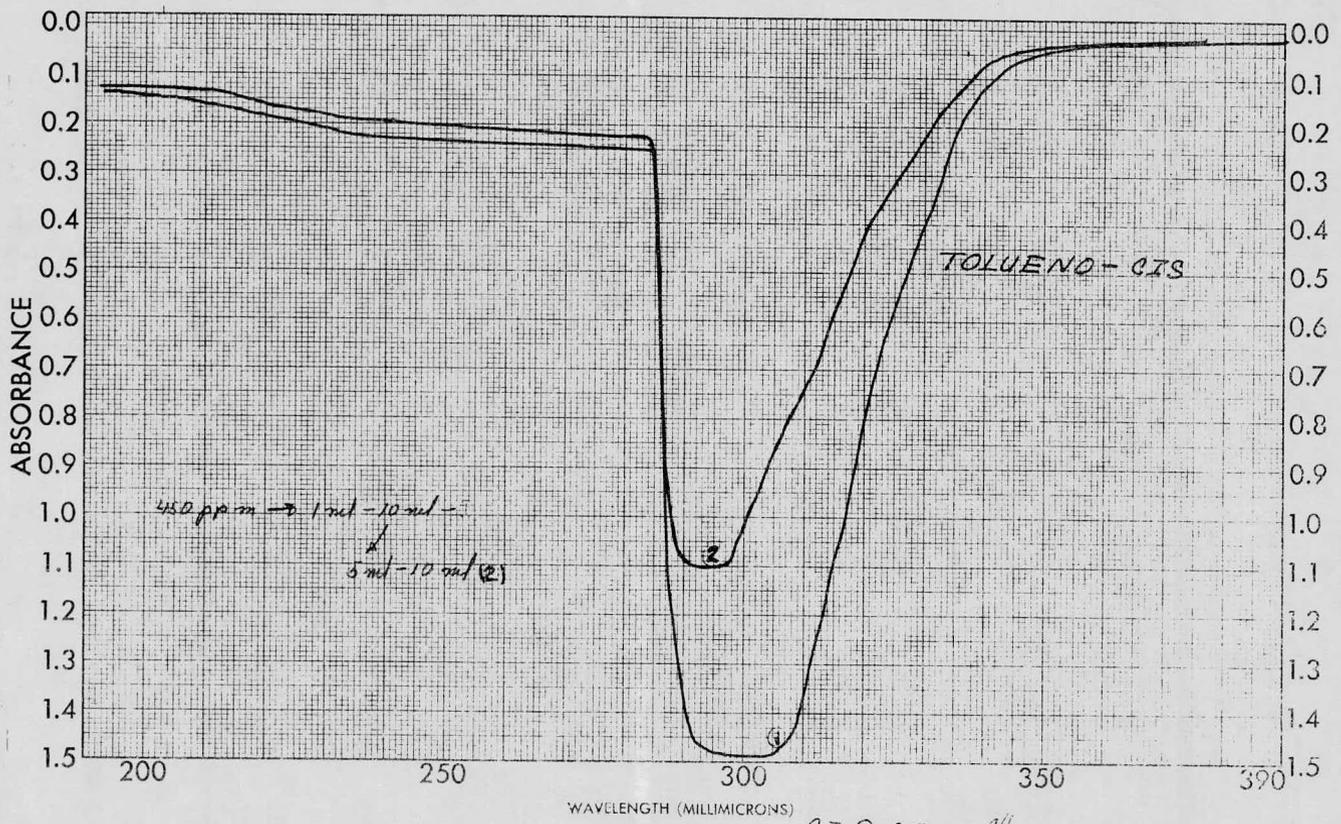




SAMPLE <i>CIS pure 22 pp m</i>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <i>rapid</i>	OPERATOR <i>SL</i>
ORIGIN <i>Rafael J Sanchez</i>	CONC. <i>22 pp m</i>	SLIT <i>25</i>	DATE <i>12/1/77</i>
SOLVENT <i>benzene</i>	CELL PATH <i>1 cm</i>	REMARKS _____	
	REFERENCE <i>benzene</i>		

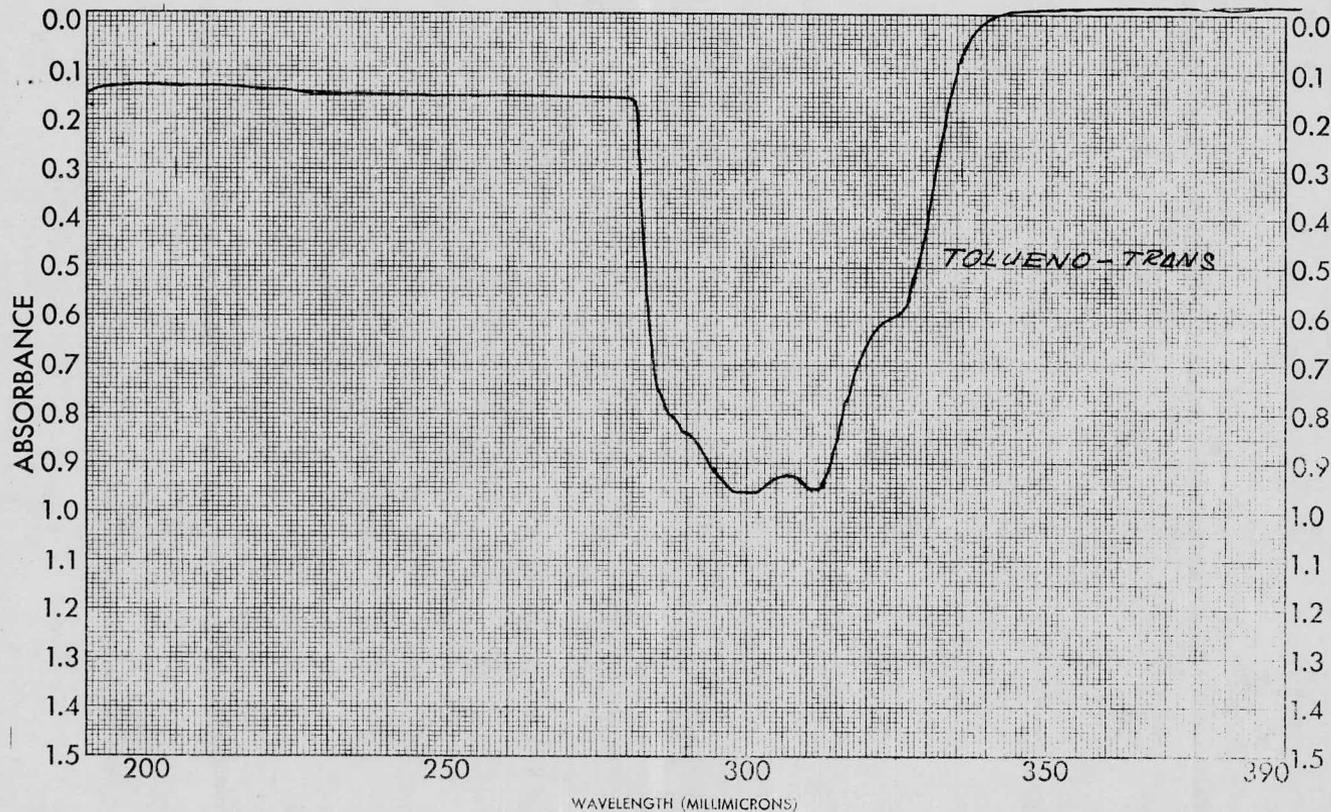


SAMPLE <i>Trans pure 100 ppm</i>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <i>rapid</i>	OPERATOR <i>SL</i>
ORIGIN <i>Robert J. Sinsch</i>	CONC. <i>100 ppm → 5 ml - 10 ml</i>	SLIT <i>23</i>	DATE <i>12/1/75</i>
SOLVENT <i>benzene</i>	CELL PATH <i>1 cm</i>	REMARKS _____	
	REFERENCE <i>benzene</i>		

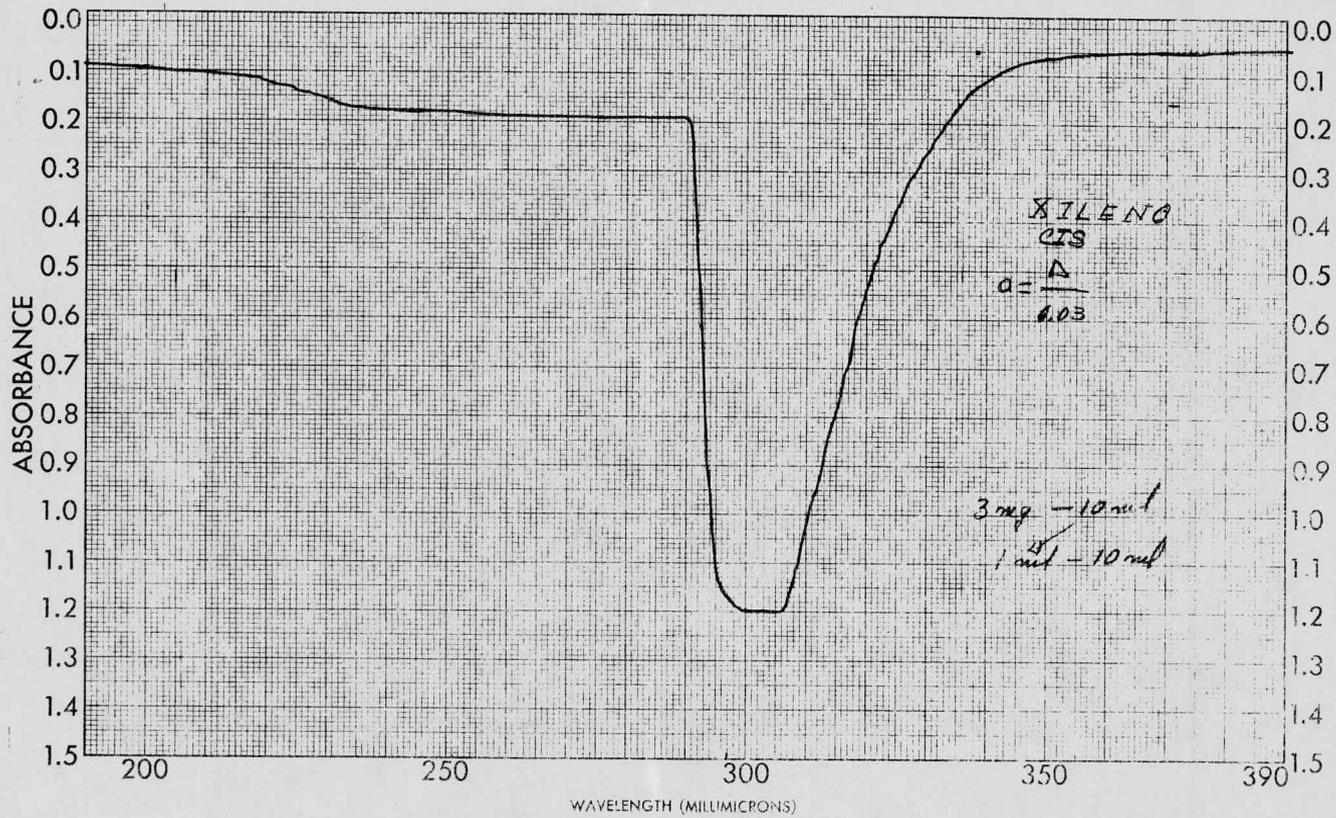


$C = 0.0225 \text{ g/l}$

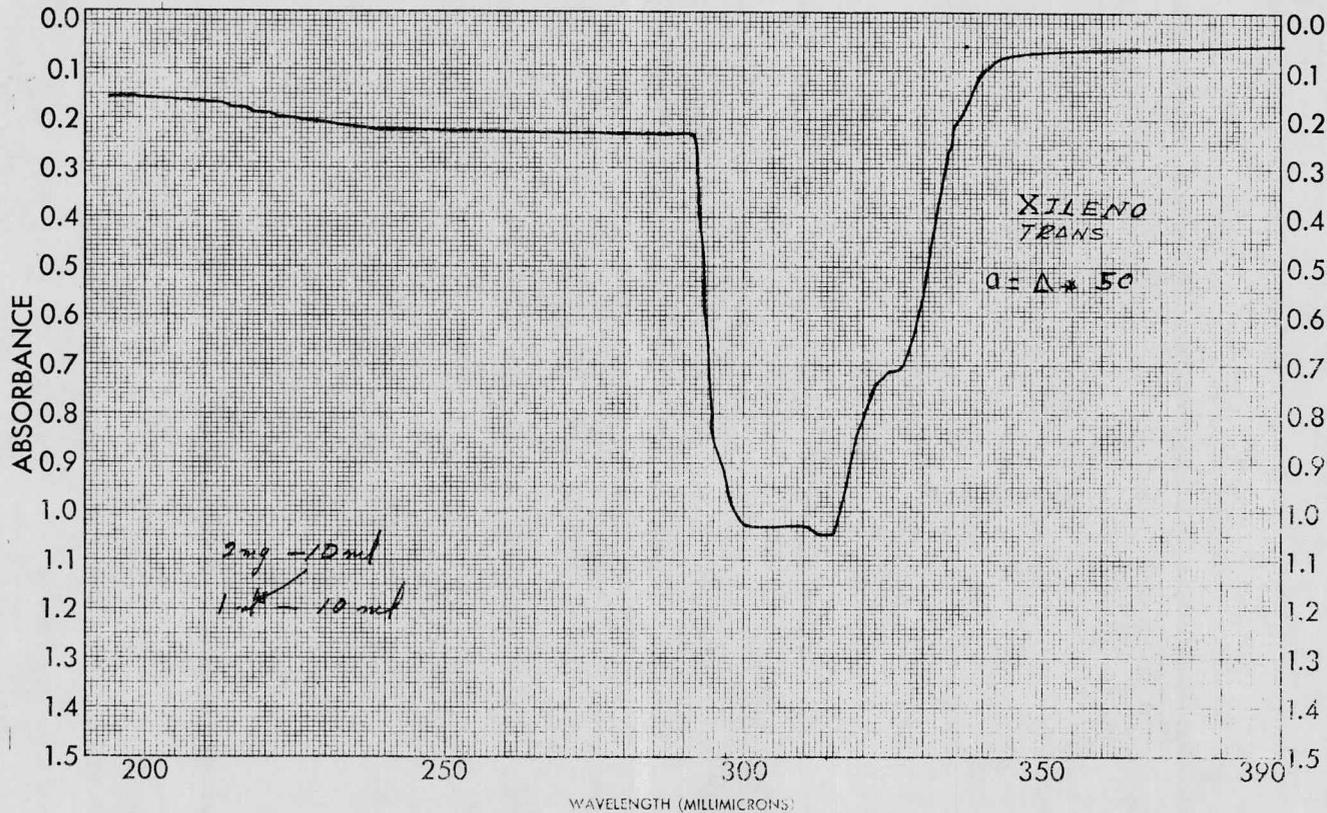
SAMPLE <i>ca 450 ppm</i>	CURVE NO. <i>2284</i>	SCAN SPEED <i>super</i>	OPERATOR <i>SL</i>
ORIGIN <i>Rafael Sanchez</i>	CONC. (2) = <i>0.0225 g/l</i>	SLIT <i>25</i>	DATE <i>2/1/78</i>
SOLVENT <i>Toluene</i>	CELL PATH <i>1cm</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>Toluene</i>		



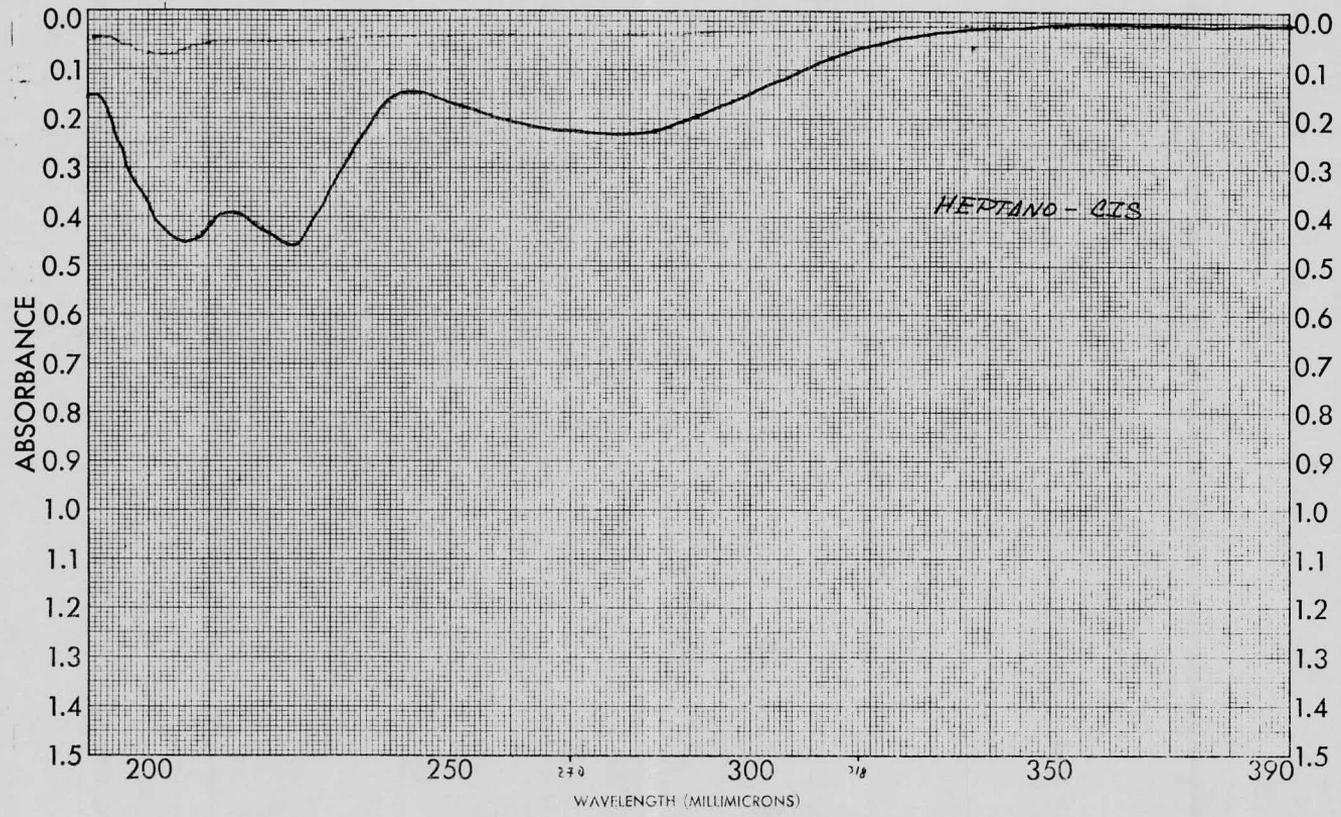
SAMPLE <i>TRANS 450 ppm</i>	CURVE NO. <i>2784</i>	SCAN SPEED <i>refuse</i>	OPERATOR <i>h/</i>
ORIGIN <i>Refact d</i>	CONC. <i>450 → 2 → 10 ml</i>	SLIT <i>25</i>	DATE <i>2/12/53</i>
SOLVENT <i>Toluene</i>	CELL PATH <i>1 cm</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>Toluene</i>		



SAMPLE <i>cis p-xileno</i>	CURVE NO. <i>2938</i>	SCAN SPEED <i>rapid</i>	OPERATOR <i>lit</i>
ORIGIN <i>Rafael Sánchez</i>	CONC. <i>0.03 g/l.</i>	SLIT <i>95</i>	DATE <i>14/II/74</i>
SOLVENT <i>Xileno</i>	CELL PATH <i>1cm</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>Xileno</i>		

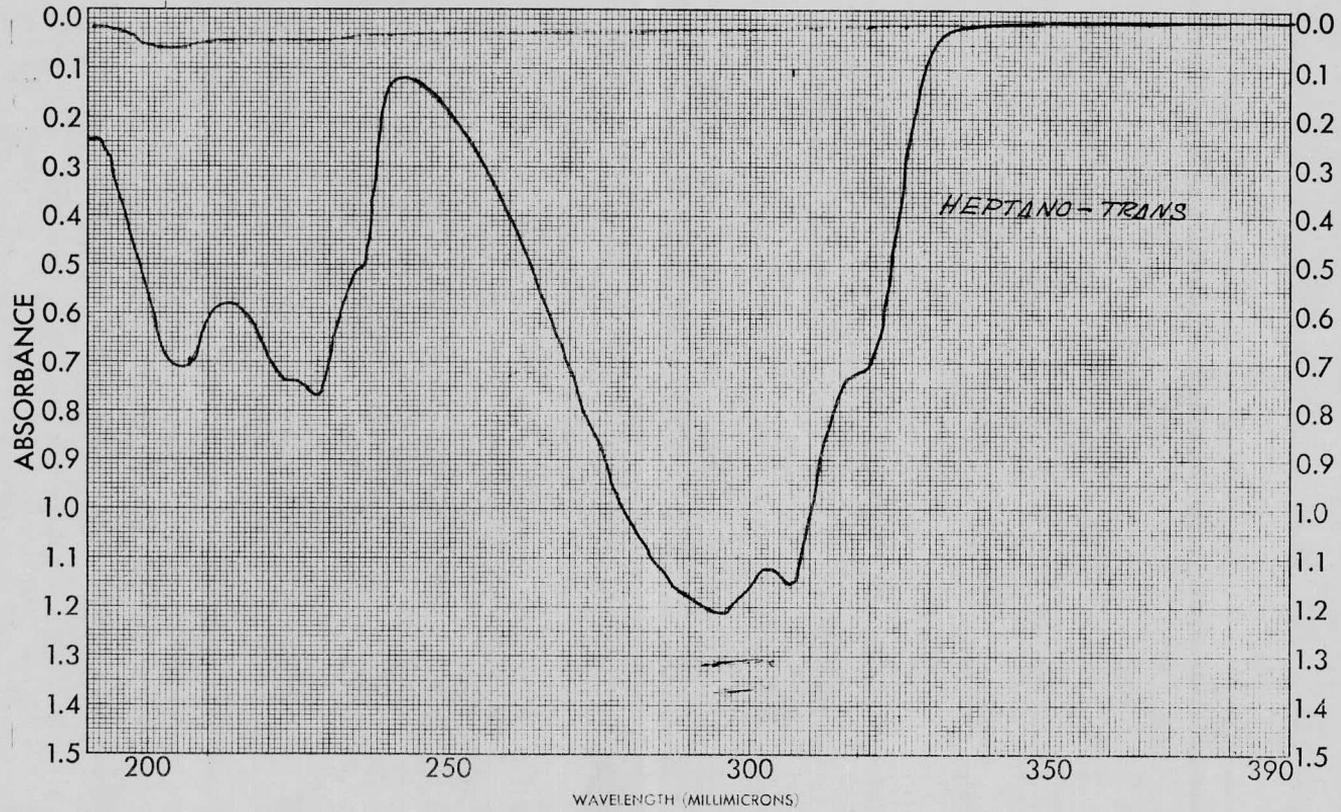


SAMPLE <i>TRANS p-XILENO</i>	CURVE NO. <i>2937</i>	SCAN SPEED <i>RAPIDE</i>	OPERATOR <i>del</i>
ORIGIN <i>RAFAEL SAMBIZ</i>	CONC. <i>0.02 g/l</i>	SPLIT <i>25</i>	DATE <i>14-11-78</i>
SOLVENT <i>XILENO</i>	CELL PATH <i>1cm</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>XILENO</i>		

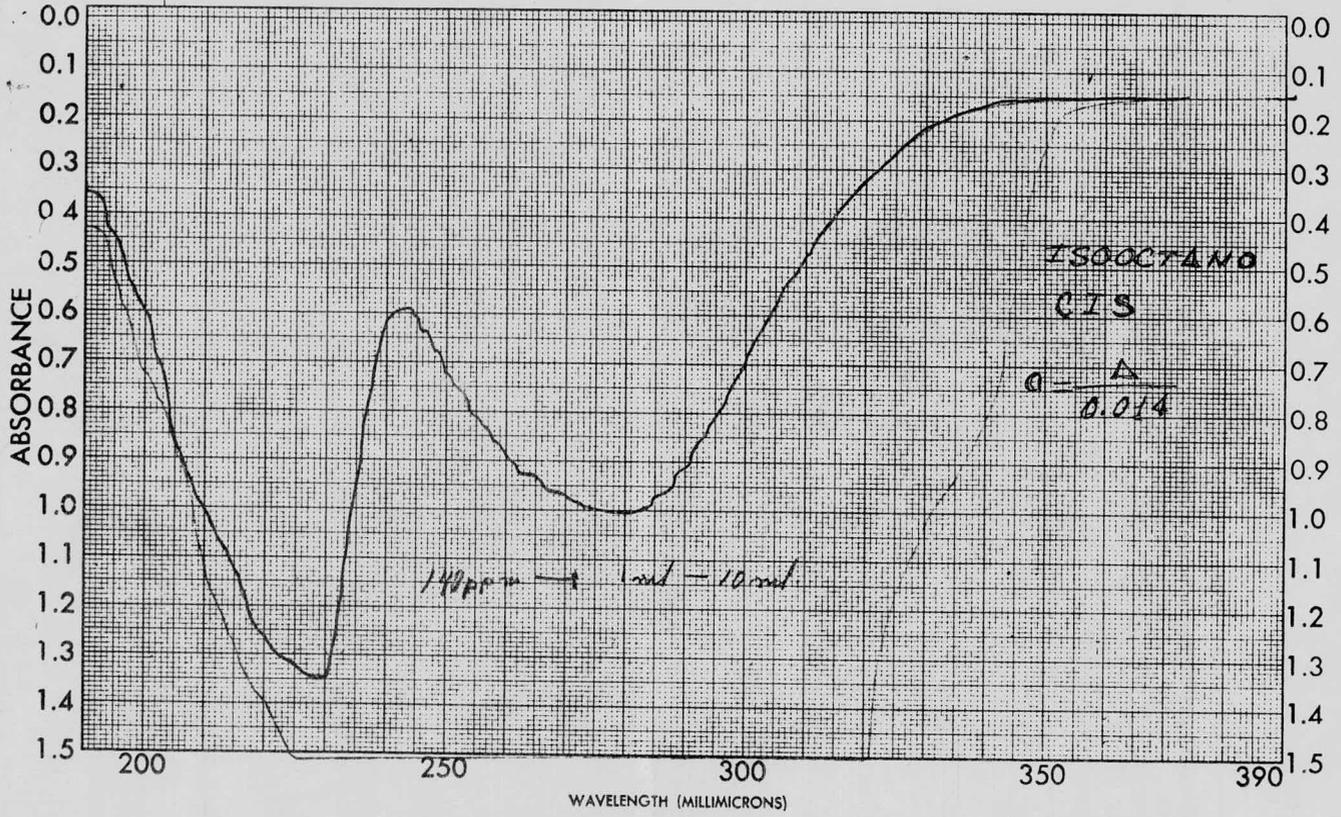


SAMPLE <u>M-2 (113)</u>	CURVE NO. <u>2590</u>	SCAN SPEED <u>Auto</u>	OPERATOR <u>E. M.</u>
ORIGIN <u>Prof. J. J. Vanishes</u>	CONC. <u>5 ppm / n-Heptane</u>	SLIT <u>25</u>	DATE <u>12 III 72</u>
SOLVENT <u>n-Heptane</u>	CELL PATH <u>1 cm</u>	REMARKS	
	REFERENCE <u>n-Heptane</u>		

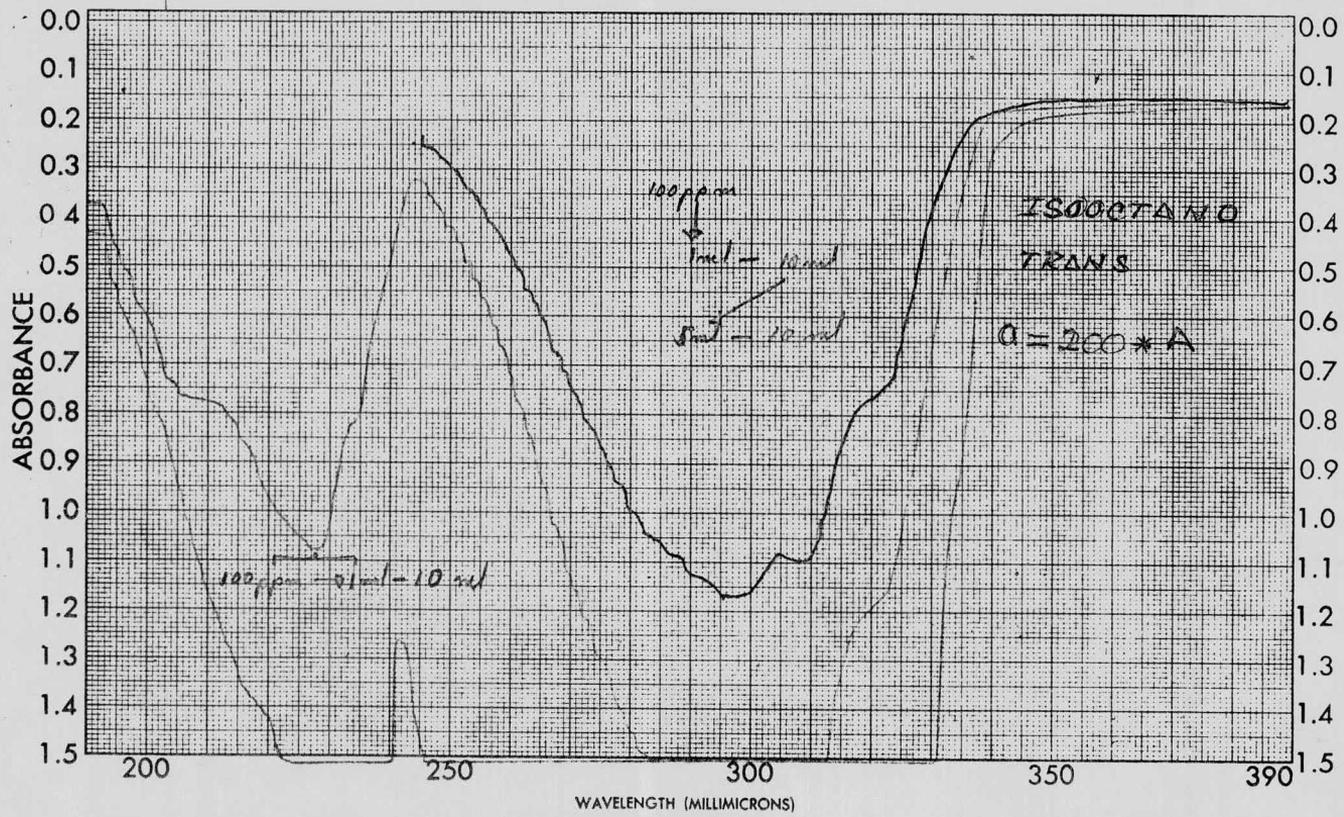
12



SAMPLE <i>M-1 (trans)</i>	CURVE NO. <i>2589</i>	SCAN SPEED <i>slow</i>	OPERATOR <i>ll</i>
ORIGIN <i>Paper Industries</i>	CONC. <i>5 ppm in n-heptane</i>	SLIT <i>25</i>	DATE <i>9-22-77</i>
SOLVENT <i>n-heptane</i>	CELL PATH <i>1 cm</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>n-heptane</i>		



SAMPLE <i>ca 140 ppm</i>	CURVE NO. <i>2833</i>	SCAN SPEED <i>rapid</i>	OPERATOR <i>kl</i>
ORIGIN <i>Rafael Sanchez</i>	CONC. <i>0.014 g/l</i>	SLIT <i>25</i>	DATE <i>9/1/78</i>
SOLVENT <i>iso-octano</i>	CELL PATH <i>1cm</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>iso-octano</i>		



SAMPLE <i>trans 100 ppm</i>	CURVE NO. <i>2872</i>	SCAN SPEED <i>rapid</i>	OPERATOR <i>del</i>
ORIGIN <i>Rafael Sanchez</i>	CONC. <i>0.005 g/l.</i>	SLIT <i>25</i>	DATE <i>10/1/79</i>
SOLVENT <i>iso octano</i>	CELL PATH <i>1 cm</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>isooctano</i>		

DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION PARA CADA
DISOLVENTE.

B E N C E N O

T = 60 C

t (min)	A'/A"	X ₁	log (0.93/X ₁ -0.07)
0	0.4647	1.0000	0.0000
60	0.4816	0.9925	0.0035
1110	0.5255	0.9719	0.0133
1200	0.5472	0.9610	0.0186
1500	0.5536	0.9577	0.0202
2970	0.6149	0.9239	0.0371

T = 70 C

0	0.4647	1.0000	0.0000
210	0.4997	0.9842	0.0074
300	0.5124	0.9782	0.0103
1200	0.6040	0.9302	0.0339
1920	0.6760	0.8854	0.0571
2810	0.7379	0.8404	0.0818
3135	0.7513	0.8298	0.0878

T O L U E N O

T = 70 C

0	0.2864	1.0000	0.0000
945	0.3158	0.9599	0.0192
1275	0.3245	0.9474	0.0353
2120	0.3456	0.9154	0.0414
2960	0.3680	0.8792	0.0604

T = 80 C

0	0.2864	1.0000	0.0000
180	0.2987	0.9836	0.0077
1395	0.3673	0.8805	0.0597
1620	0.3771	0.8638	0.0688
2200	0.4021	0.8188	0.0941
2820	0.4234	0.7774	0.1188

X I L E N O

T = 70 C

t (min)	A'/A"	X ₁	log (0.93/X ₁ -0.07)
0	0.1973	1.0000	0.0000
360	0.2054	0.9893	0.0050
1500	0.2294	0.9560	0.0210
1620	0.2295	0.9559	0.0211
1740	0.2316	0.9530	0.0225
2820	0.2525	0.9222	0.0380

T = 85 C

0	0.1973	1.0000	0.0000
915	0.2481	0.9288	0.0346
1080	0.2574	0.9148	0.0417
1440	0.2745	0.8881	0.0557
1920	0.2966	0.8517	0.0755
2860	0.3319	0.7889	0.1118

H E P T A N O

T = 70 C

0	0.2000	1.0000	0.0000
240	0.2034	0.9990	0.0005
420	0.2076	0.9981	0.0009
1380	0.2211	0.9939	0.0029
1440	0.2219	0.9937	0.0030
1920	0.2286	0.9917	0.0039
2860	0.2431	0.9872	0.0060

T = 85 C

0	0.2000	1.0000	0.0000
360	0.2104	0.9970	0.0014
450	0.2177	0.9949	0.0024
540	0.2194	0.9944	0.0026
1600	0.2604	0.9823	0.0083
2700	0.2958	0.9716	0.0135

T S O O C T A N O

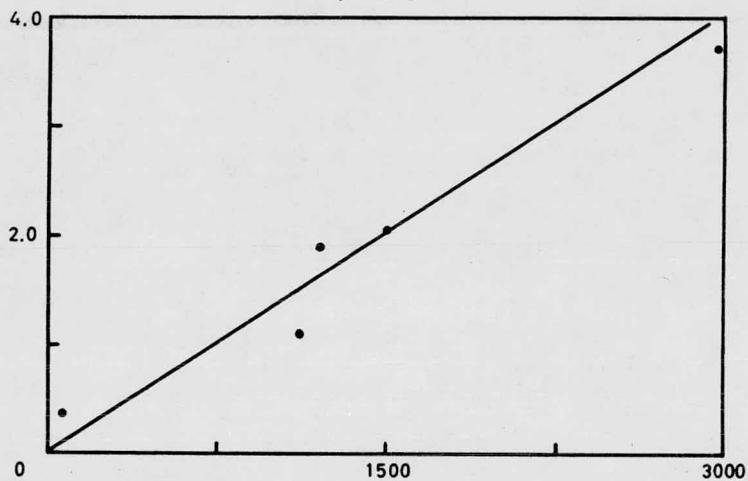
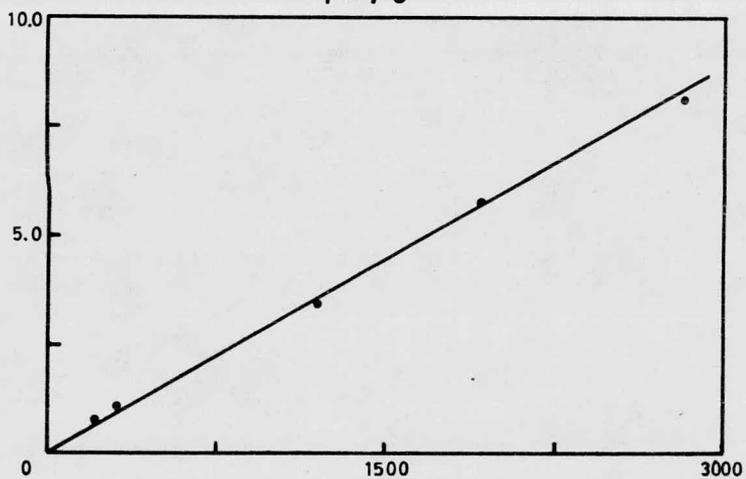
T = 70 C

t (min)	A'/A''	X ₁	log (0.93/X ₁ -0.07)
0	0.3440	1.0000	0.0000
390	0.3558	0.9930	0.0033
1275	0.3934	0.9702	0.0142
1350	0.3978	0.9674	0.0155
1755	0.4122	0.9585	0.0198
2910	0.4471	0.9361	0.0209

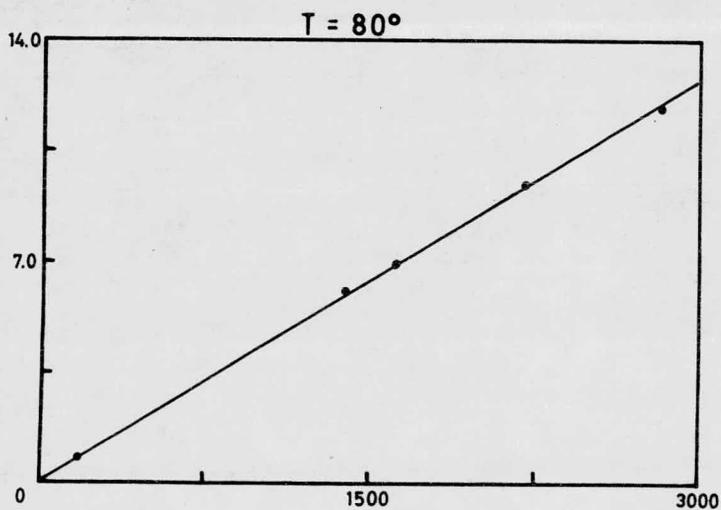
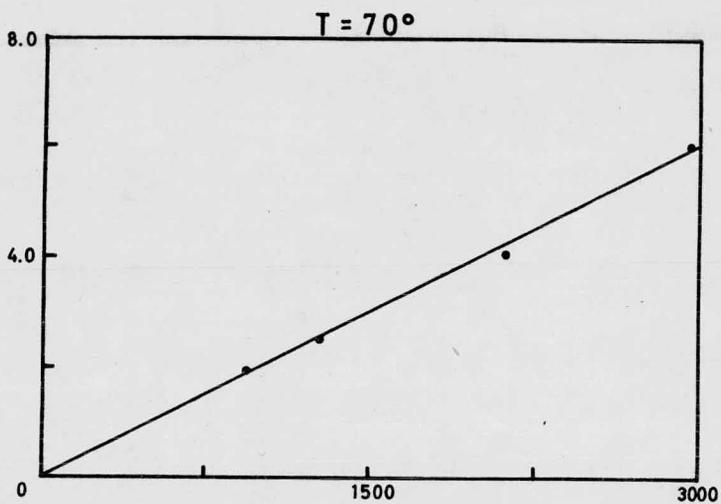
T = 85 C

0	0.3440	1.0000	0.0000
360	0.3718	0.9834	0.0078
480	0.3970	0.9680	0.0152
1200	0.4428	0.9381	0.0295
1398	0.4766	0.9166	0.0409
1980	0.5145	0.8907	0.0542
2800	0.5670	0.8530	0.0747

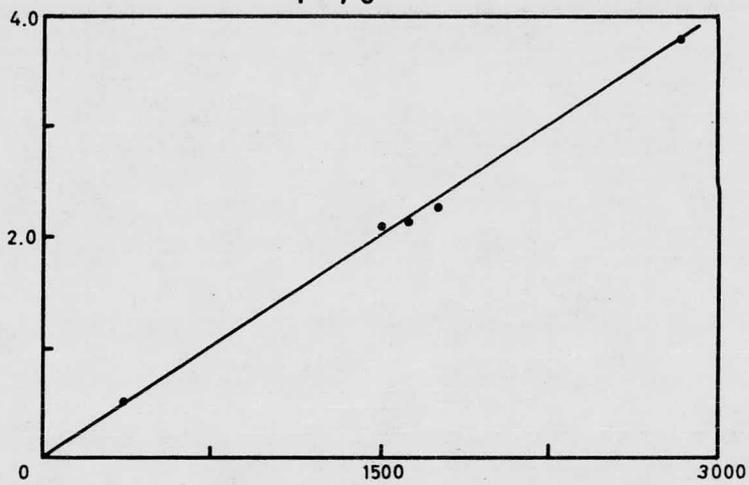
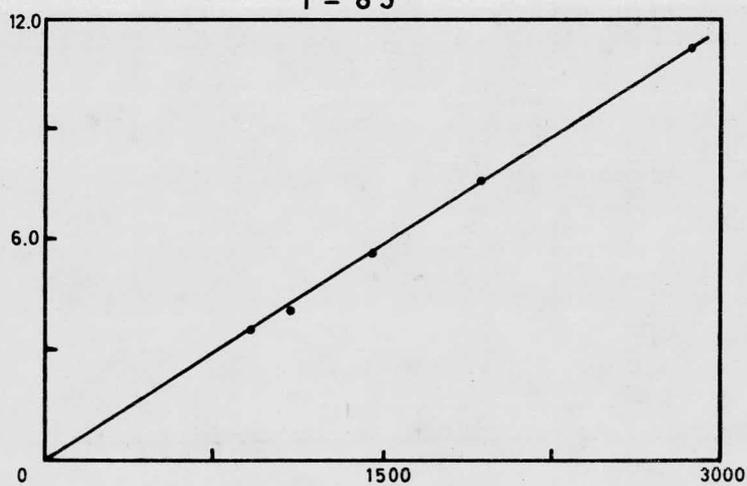
BENCENO

 $T = 60^\circ$  $T = 70^\circ$ 

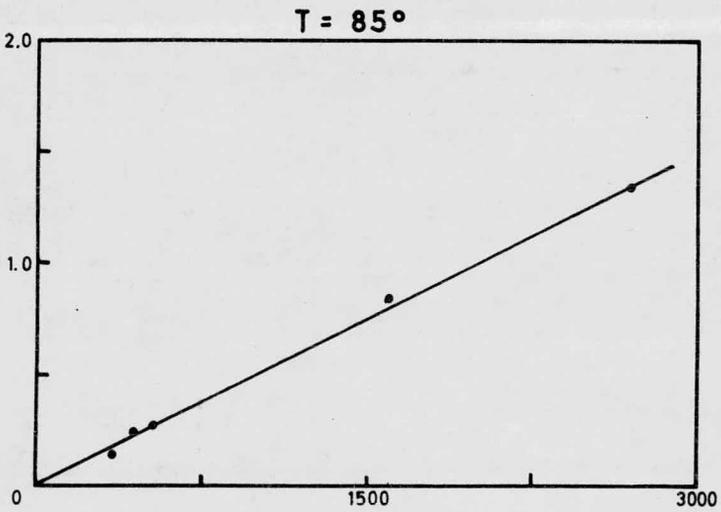
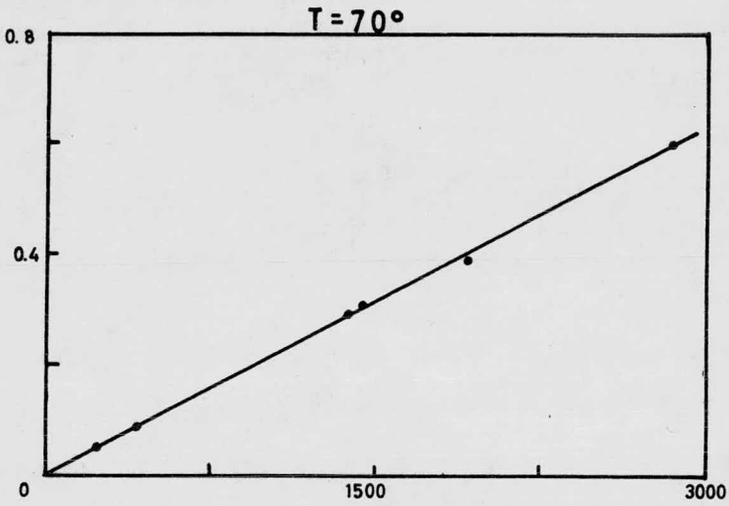
TOLUENO



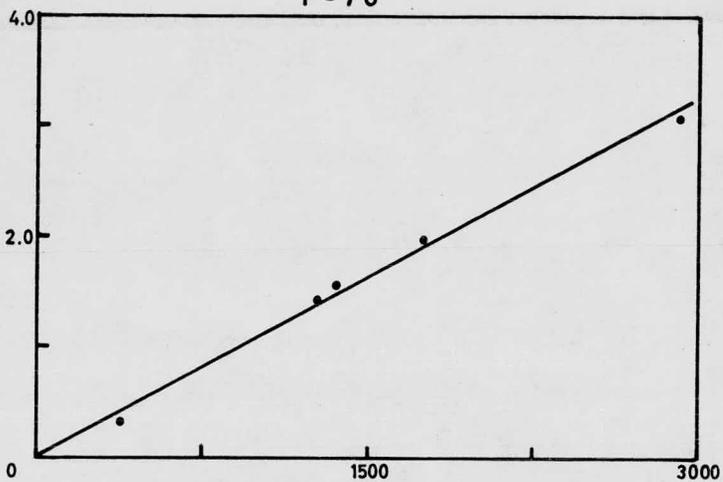
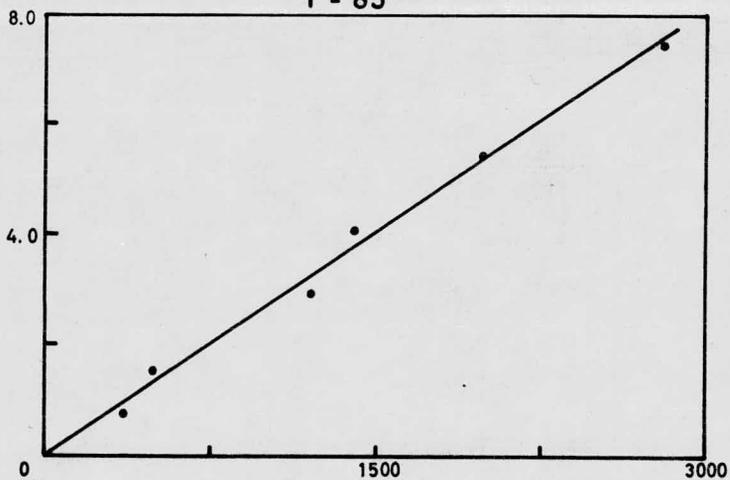
XILENO

 $T = 70^\circ$  $T = 85^\circ$ 

HEPTANO



ISOOCTANO

 $T = 70^{\circ}$  $T = 85^{\circ}$ 

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Este tipo de estudios ya se han hecho para una variedad de reacciones pero los resultados no se han podido generalizar del todo. Halpern (10) y colaboradores estudiaron la influencia del disolvente sobre la velocidad de reacción de isomerización de azobenceno; posteriormente Winkler (16), con el mismo tratamiento, estudió cuatro isomerizaciones diferentes, ambos obtuvieron excelentes resultados. Del primero incluimos algunas de sus gráficas para comparar con las nuestras.

Otros autores probaron los mismos estudios en otro tipo de reacciones (17,18), es decir no isomerizaciones, pero sus resultados no estuvieron de acuerdo a la teoría.

En la fig. IV-4 se presentan los datos de E vs P_{is} que nos dan una línea recta (coeficiente de correlación de 0.93) - que esta de acuerdo a la teoría que predice esta relación lineal en la ecuación (49); esta gráfica se puede comparar con la de la figura IV-1 (10) en la que se grafican los mismos parámetros la diferencia en datos experimentales es apreciable pero pone de manifiesto la tendencia de nuestros datos a la relación lineal que se puede considerar satisfactoria, la ecuación que representa a esta recta es:

$$E = 4.3 + 1.57 (P_{is})$$

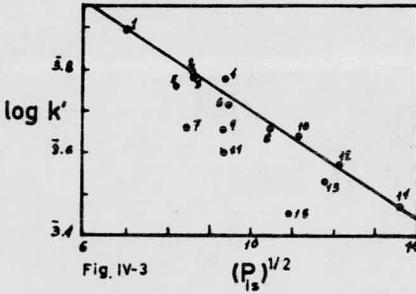
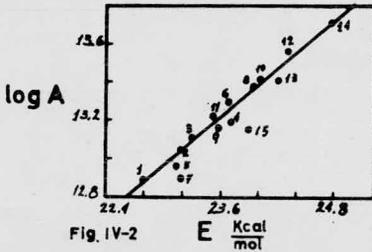
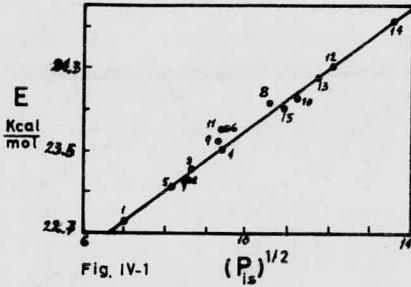
En la fig. IV-5 se grafican los datos de $\log k'$ vs P_{is} de la cual resulta una aceptable relación lineal (coeficiente de correlación de 0.99) excluyendo el punto 5 y que la teoría predice en la ecuación (54). Esta gráfica se puede comparar con la reportada por Halpern (10) que confirma la tendencia en nuestros datos experimentales.

Por último en la fig. IV-6 se presentan los datos de $\log A$ vs E en esta gráfica la relación lineal predicha por la ecuación (53) es excelente (coeficiente de correlación de 0.99) que si se compara con la fig. IV-2 de Halpern confirma la relación obtenida.

Las presiones internas de las sustancias se calcularon con la expresión $P_i = E_{\text{vap}}/v$, donde v es el volumen molar y E_{vap} es la energía de vaporización que es aproximadamente $E_{\text{vap}} = H_{\text{vap}} - RT$. Las presiones internas calculadas para cada isómero son:

CIS-Estilbena $P_i = 53.5$ cal/cc

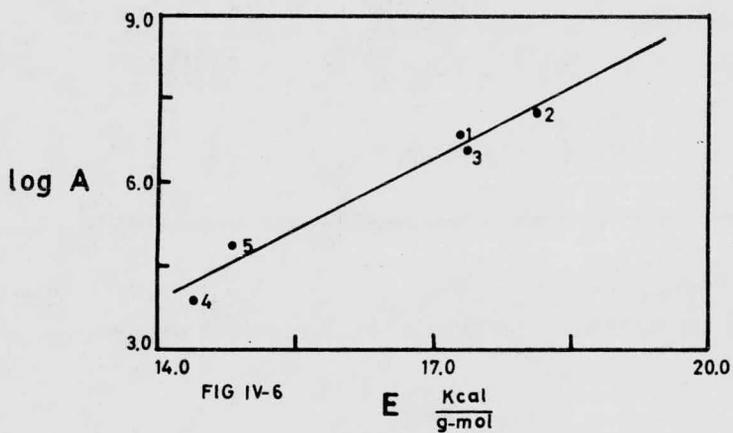
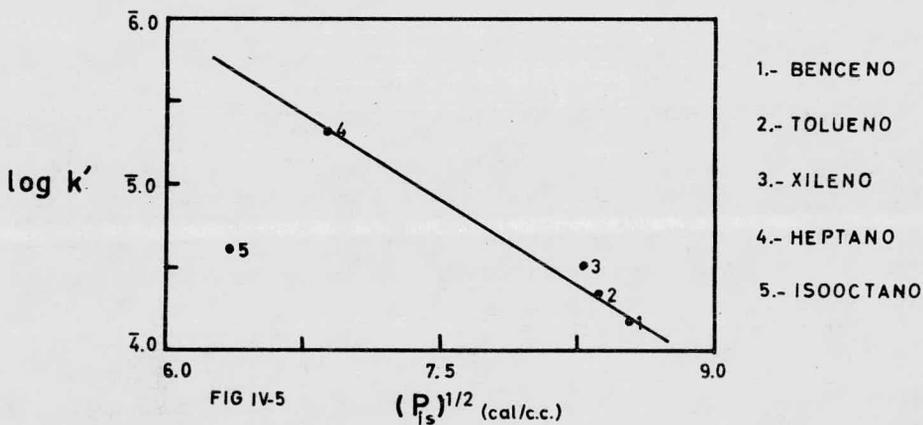
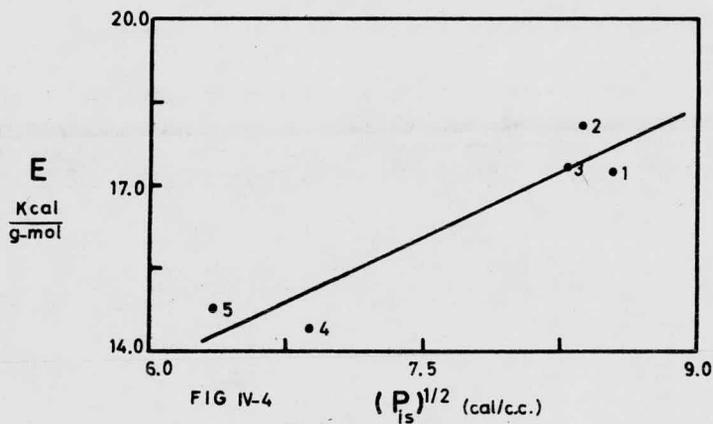
TRANS-Estilbena $P_i = 81.2$ cal/cc



Resultados del estudio de la influencia del solvente sobre la velocidad de reacción de isomerización de azobenceno¹⁰.

Clave para solventes:

- 1.- Heptano
- 2.- Tolueno
- 3.- Benceno
- 4.- Nitrobenceno
- 5.- Decanol
- 6.- Hexanol
- 7.- Acetato de Etilo
- 8.- Butanol
- 9.- Dioxano
- 10.- Anilina
- 11.- Acetona
- 12.- Etanol
- 13.- Nitrometano
- 14.- Metanol
- 15.- Acetonitrilo



	$k' \times 10^5 \text{ m}^3 \text{m}^{-1}$				E $\frac{\text{kcal}}{\text{g-mol}}$	log A	(70°)	(70°)	(70°)	(70°)	(70°)
	60°	70°	80°	85°			$(P_{15})^{1/2}$ (cal/c.c.)	log k'	ΔH^\ddagger $\frac{\text{kcal}}{\text{g-mol}}$	ΔS^\ddagger $\frac{\text{u.e.}}{\text{g-mol}}$	ΔG^\ddagger $\frac{\text{kcal}}{\text{g-mol}}$
BENCENO	3.12	6.68	—	—	17.29	6.84	8.53	$\bar{4}.17$	16.61	-37.64	29.53
TOLUENO	—	4.61	9.78	—	18.11	7.20	8.36	$\bar{4}.34$	17.43	-35.99	29.78
XILENO	—	3.08	—	8.94	17.35	6.54	8.28	$\bar{4}.51$	16.67	-39.01	30.06
HEPTANO	—	0.47	—	1.15	14.40	3.85	6.88	$\bar{5}.32$	13.72	-51.32	31.33
ISOCTANO	—	2.51	—	6.23	14.80	4.83	6.35	$\bar{4}.60$	14.12	-46.85	30.25

TABLA IV-2

CONCLUSIONES

1.- De acuerdo a la evidencia experimental y la información de la literatura se puede sugerir que el tratamiento de la teoría de Soluciones Regulares y del Complejo Activado, de la manera aquí expuesta, es consistente para estudiar el efecto del cambio de sovente (no polares) en las reacciones de isomerización CIS-TRANS.

2.- Se cumple la regla empirica de Richardson y Soper (pag. 5, ref. 3), de acuerdo a la grafica IV-5, a mayor presion interna mayor velocidad de reacción.

3.- Una idea de que nuestro trabajo experimental se desarrolló dentro de un error aceptable lo da la fig. IV-6. Se ha establecido (19), de forma independiente a este tipo de estudios, que $\log A$ se incrementa conforme aumenta E y nuestros datos exhiben, en ese sentido, una correlación aceptable.

4.- Podemos considerar que nuestro sistema se comportó como una solución regular por que existe evidencia experimental (20) de que cuando una reacción se lleva a cabo en un medio polar se obtiene una relación lineal entre $\log k$ vs $(D-1/2D+1)$, donde D es la constante dielectrica del solvente. La gráfica de nuestros datos tratados de esta manera no exhiben tendencia alguna a la linealidad.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- J.H.Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 38, 1452 (1916)
- 2.- J.H.Hildebrand and R.L.Scott
"The solubility of Nonelectrolytes"
Dover Publications, Inc., N.Y.
Third Edition 1964.
- 3.- M.Richardson and F.G.Soper, J. Chem. Soc., 1873 (1929)
- 4.- Morrison and Boyd
"Organic Chemistry"
Van Nostrand Reinhold Co.
N.Y. (1973).
- 5.- G.N.Lewis and M.Randall.
" Thermodynamics "
Mc Graw-Hill Book Co.
Second Edition (1961) Revised by K.S.Pitzer and L.Brewer.
- 6.- P.A.Rock
" Chemical Thermodynamics "
Collier-Macmillan, Ltd. (1969).
- 7.- J.H.Hildebrand and S.E.Wood, J. Chem. Phys., 1, 817 (1933).
- 8.- W.F.K. Wynne-Jones and H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 492 (1935)
- 9.- A.A.Frost and R.G.Pearson.
" Kinetics and Mechanism "
John Wiley & Sons, Inc.
Second Edition (1961).
- 10.- J.Halpern, G.W.Bradly and C.A.Winkler, Can. J. Res., 28B, 140 (1950)
- 11.- M.G.Evans and M.Polanyi, Trans. Faraday Soc., 32, 1333 (1936)
- 12.- O.H.Wheeler and H.N.Battle de Pabon, J. Org. Chem., 30, 1473 (1965)
- 13.- M.Ish-Shalom, J.D.Fitzpatrick and M.Orchin,
J. Chem. Educ., 34, 496 (1957).
- 14.- J.D.Fitzpatrick and M.Orchin, J. Org. Chem., 22, 1177 (1957)
- 15.- G.B.Kistiakowsky and W.R.Smith, J. Am. Chem. Soc., 56, 638 (1934)

- 16.- P.Luner and C.A.Winkler, *Can.J.Research*, 30,679, (1952)
- 17.- A.K.Colter and L.M.Clemens, *J.Phys.Chem.*, 68,145 (1964)
- 18.- R.J.Ouellette and S.H.Williams, *J.Am.Chem.Soc.*,
93,466 (1971).
- 19.- R.A.Fairclough and C.N.Hinshelwood, *J.Chem.Soc.*, 538 (1937)
- 20.- R.G.Pearson, *J.Chem.Phys.*, 20,1478 (1952)