

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL NITRATO DE METILO

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN FÍSICOQUÍMICA

POR

L. Q. SERGIO MIGUEL GURON TORRES

Monterrey, N. L.

Junio de 1985

TM

QD305

.N8

D8

c.1



1080074550

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

DESCOMPOSICION TERMICA DEL NITRATO DE METILO

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN FISICOQUIMICA

POR

I. Q. SERGIO MIGUEL DURON TORRES

Monterrey, N. L.

Junio de 1985



TM
Q0305
.N8
D8



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Sr. Coordinador de la Maestría en Ciencias,
la tesis elaborada por el:

I.Q. SERGIO MIGUEL DURON TORRES.

intitulada

"Descomposición térmica del nitrato de metilo".

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al
grado académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD EN FISICOQUIMICA

En virtud de haber cumplido integralmente con el
reglamento de tesis vigente y a la vez solicita
mos de usted la aprobación final.

Comité Dictaminador de Tesis:

Asesor

Sinodal

Sinodal

Coordinador de la Maestría.

DESCOMPOSICION TERMICA DEL
NITRATO DE METILO.

Deseo expresar mi agradecimiento
a las siguientes personas:

A los Doctores Refugio Ruiz Díaz y Gerardo Alvarado Salinas por introducirme y guiarme en el interesante camino de la investigación.

Al Doctor Juan L. Aguirre Villafaña por su asesoría y por hacer posible la terminación de este trabajo.

A mi esposa Dolores y a mis hijos Brenda y Sergio por su apoyo y constante estímulo para mi superación.

A mis padres Lilia y Gustavo, quienes fueron los verdaderos autores de este trabajo.

A Olguita por su valiosa ayuda en el mecanografiado de esta tesis.

A Manuel y Juan René por su compañerismo.

A toda aquella persona oprimida en este mundo.

RESUMEN	1
---------	---

CAPITULO I INTRODUCCION

1.1. Nitratos de Alquilo	3
1.2. La Determinación del orden de reacción y de la constante de velocidad.	
1.2.1. Definiciones	11
1.2.2. Correlación de propiedades Físicas.	15
1.2.3. Métodos para determinar "n" y "k"	21
1.3. El presente trabajo	33

CAPITULO II APARATOS Y MATERIALES.

2.1. Preparación del Nitrato de Metilo	35
2.2. Sistema Calefactor y medición de la Temperatura.	36
2.3. Medición de la Presión	40
2.4. Línea de Vacío	41
2.5. Técnica Experimental	44

CAPITULO III LA PIROLISIS DEL NITRATO DE METILO

3.1. La Descomposición del CH_3ONO_2	47
--	----

3.2. Análisis de los Datos Experimentales	54
3.3. Parámetros de Arrhenius	99

CAPITULO IV CONCLUSIONES.

4.1. Comparación con otros Trabajos	103
4.2. Conclusiones y Sugerencias	108

APENDICE	113
----------	-----

REFERENCIAS.	115
--------------	-----

RESUMEN:

Fue llevada a cabo la pirólisis del nitrato de metilo en un reactor de vidrio de volumen constante, la reacción fue seguida a temperatura constante midiendo la variación de la presión del sistema reaccionante en función del tiempo por medio de un transductor de presión cuya señal fue graficada en un registrador de plumilla (Y-T).

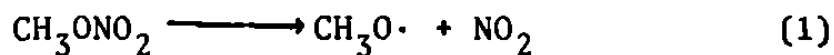
La presión inicial del nitroester fue variada en las diferentes corridas experimentales dentro de un rango de aproximadamente 6 a 15 mm de Hg y las mediciones fueron realizadas a cada diez grados dentro del intervalo de 180 a 220°C.

Los datos obtenidos fueron analizados empleando dos métodos los cuales se discuten en el texto.

Del análisis de los datos fueron obtenidos los valores de la constante de velocidad a diversas temperaturas y de ellos los parámetros de Arrhenius para la reacción (0):



Los cuales pueden ser considerados como los parámetros de la reacción (1):



Fue confirmado a partir de los resultados que la reacción de descomposición del nitrato de metilo procede mediante una cinética de primer orden, pero no fue posible confirmar ninguno de los mecanismos que habían sido propuestos con anterioridad para la pirólisis.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los de trabajos anteriores encontrándose una buena concordancia para los valores del factor preexponencial y de la energía de activación de esta reacción de descomposición.

Se concluye de los resultados que la línea de vacío empleada es un sistema experimental que proporciona una buena reproducibilidad y que puede emplearse por consiguiente para otras investigaciones similares.

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

1.1.- Nitratos de Alquilo

Es sabido que los radicales alcoxi son intermediarios importantes en la descomposición de compuestos orgánicos, en procesos tales como las reacciones de combustión y en las reacciones de los contaminantes atmosféricos.

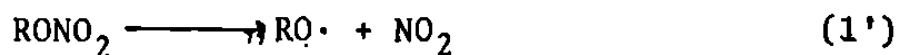
Para un estudio de tales radicales es necesario disponer de buenas fuentes de ellos, siendo una de las más importantes la pirólisis de los nitratos de alquilo en el rango de 130 a 300°C, con la única limitante de que algunos de estos compuestos son explosivos.

Aunque se han realizado varios estudios acerca de la descomposición térmica de los nitroesteres de alquilo, consideramos que investigaciones nuevas sobre la cinética y mecanismos de tales reacciones son importantes y justificadas, ya sea que estas confirmen los resultados antes encontrados o bien proporcionen nuevas aportaciones acerca del proceso de descomposición.

La mayoría del trabajo realizado con nitratos de alquilo ha sido concentrado en su combustión y en su descomposición explosiva, ya que estos compuestos comprenden una serie de explosivos típicos; los cuales son ampliamente usados como combustibles propulsores en cohetes espaciales, como agentes antichoque en motores diesel y como generadores auxiliares de gas en algunos vehículos espaciales.

Por otro lado los estudios sobre pirólisis reportados están enfocados principalmente hacia el nitrato de etilo, disponiéndose de escasas referencias cinéticas acerca del nitrato de metilo, aunque ha sido estudiada también la cinética de otros nitroesteres más complejos.

En general aunque se han observado complicaciones inherentes a reacciones secundarias, la conclusión de tales estudios es que la primera etapa, que corresponde a la fisión del enlace oxígeno-nitrógeno, es la determinante en la velocidad de la descomposición, generándose en tal rompimiento los radicales alcoxi, según la reacción:

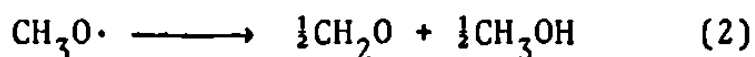
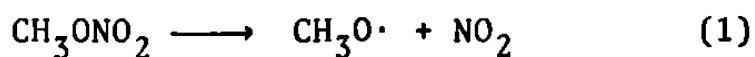


La primera referencia acerca de la descomposición térmica del nitrato de metilo a bajas temperaturas corresponde a Appin, Chariton y Todes⁽¹⁾ quienes estudiaron manométricamente tal reacción en el rango

de temperatura de 210 a 240°C y presiones de nitrato entre 5 y 15 torr, reportando que la reacción era -- monomolecular con una constante de velocidad dada -- por la expresión:

$$k=10^{14.4} e^{-39500/RT} \quad (\text{seg}^{-1})$$

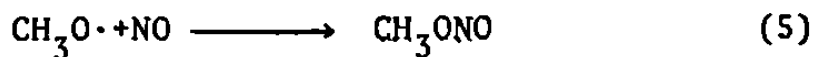
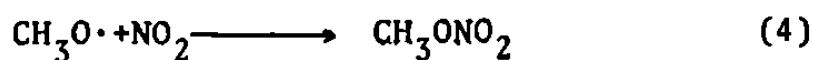
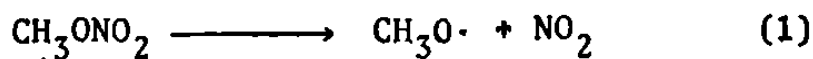
Ellos propusieron el siguiente mecanismo:



Y señalaron la sobreposición de procesos secundarios de oxidación respecto a la descomposición unimolecular principal, incrementandose la importancia de tales procesos al aumentar la temperatura.

Alvarado⁽²⁾ llevó a cabo la descomposición del nitrato de metilo en presencia de NO y altas presiones de tetrafluoruro de carbono.

El objetivo del óxido nítrico era atrapar los radicales metoxi para producir nitrito de metilo según el siguiente mecanismo:



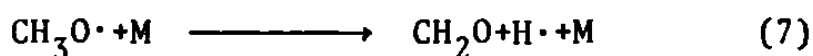
Según esta investigación la descomposición del nitrato de metilo sigue un orden igual a 1.02 y la ecuación de velocidad en este caso fue reportada como:

$$r = k[\text{CH}_3\text{ONO}_2]$$

donde el valor de la constante de velocidad -- fue:

$$k = 10^{16.6} e^{-39970/RT}$$

Además del mecanismo (1), (4), (5) Alvarado -- señala que puede haber otras posibles reacciones de los radicales metoxi:



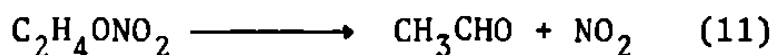
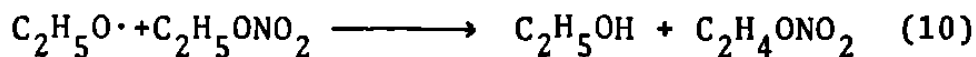
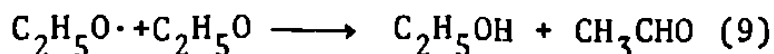
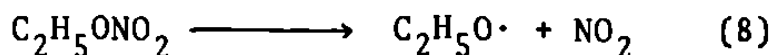
Pero concluye según lo observado en su trabajo experimental que la única etapa importante y que decide el destino de los radicales metoxi es la reacción (4); por lo tanto la constante reportada efectivamente corresponde a la reacción (1).

Gray, Griffiths y Hasegawa ⁽³⁾ investigaron la descomposición térmica del nitrato de metilo en un reactor cerrado y observaron que la reacción era de primer orden en las primeras etapas de la reacción y que además era exotérmica, con una distribución espacial de la temperatura aproximadamente parabólica.

Respecto al nitrato de etilo, Adams y Bawn ⁽⁴⁾ estudiaron la descomposición gaseosa de tal compuesto sobre el rango de temperatura 180-215°C, midiendo el incremento de presión a temperatura y volumen constantes, encontrando que los productos formados eran: óxido nítrico, óxido nítrico, monóxido de carbono, nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, óxido nítrico, dióxido de nitrógeno y aldehídos. Ellos observaron que la reacción obedece a una ley cinética de primer orden, estando su constante de velocidad dada por:

$$k=10^{15.8} e^{-39900/RT} \quad (\text{seg}^{-1})$$

El mecanismo por ellos postulado fue:



Posteriormente Phillips ⁽⁵⁾ realizando estudios sobre varios nitratos orgánicos, demostró que para un amplio rango de tales compuestos, durante las primeras etapas de la reacción, el nitrógeno es eliminado de la molécula principalmente como NO₂, esas observaciones y la identificación de aldehídos entre los productos, indican que, como fue propuesto inicialmente por Adams y Bawn ⁽⁴⁾, el mecanismo (1), (2) propuesto por Appin et al ⁽¹⁾ para el nitrato de metilo, se aplica a los nitratos orgánicos en general.

Phillips ⁽⁵⁾ encontró para el nitrato de etilo la siguiente constante de descomposición:

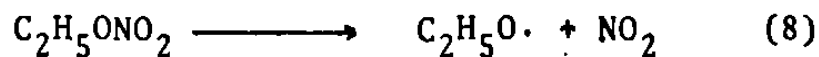
$$k=10^{13.86} e^{-36000/RT} \quad (\text{seg}^{-1})$$

La tabla siguiente muestra los valores de la constante de velocidad de primer orden que él obtuvo para otros nitratos.

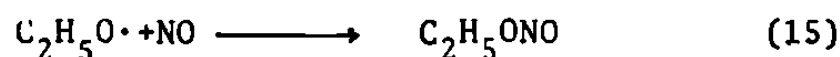
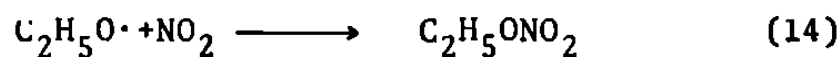
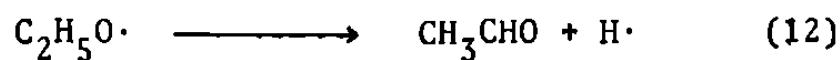
Nitrato	Temperatura (°C)	k (seg ⁻¹)
Dinitrato de Etilenglicol.	85-105	$10^{15.9} e^{-39000/RT}$
Dinitrato de Trimetilenglicol.	85-110	$10^{15.2} e^{-38100/RT}$
Dinitrato de Propilenglicol.	80-100	$10^{15.2} e^{-37400/RT}$
Nitroglicerina	75-105	$10^{17.1} e^{-40300/RT}$
Trinitrato de Trimetilol nitrometano.	75-95	$10^{15.3} e^{-36400/RT}$

Otros investigadores ^(6,7,8) estudiaron la descomposición del nitrato de etilo postulando mecanismos similares a los antes citados y constantes de velocidad con valores muy cercanos a los mencionados, tales mecanismos pueden ser resumidos en el propuesto para el nitrato de etilo por Pollard, Marshall y Pedles ⁽⁹⁾ que consiste en las siguientes etapas:

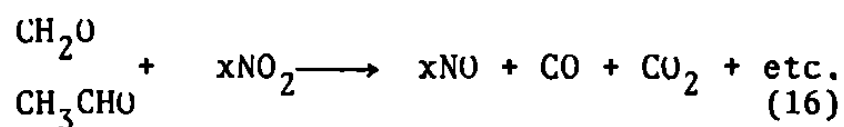
a).- Etapa inicial:



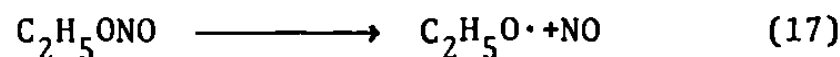
b).- Reacciones posteriores de los radicales etoxi:



c).- Oxidación de productos de reacción:



d).- Descomposición lenta del nitrito de etilo formado como intermediario:



Haciendo una observación de estos mecanismos podemos concluir que existe coincidencia según los inves-

tigadores citados en cuanto a las etapas iniciales de la reacción y que existe un aumento en la complejidad del mecanismo de reacción a medida que el tiempo transcurre debido principalmente a que el sistema de reacción se ve complicado por reacciones secundarias de oxidación-reducción entre los diversos productos.

1.2.- La Determinación del Orden y de la Constante de Velocidad.

1.2.1.- Definiciones.

Cualquier reacción química puede ser representada mediante la ecuación estequiométrica general:

$$0 = \sum v_i \chi_i \quad (I.1)$$

Donde χ_i es el símbolo químico para los reactivos y productos y v_i son los coeficientes estequiométricos - los cuales pueden ser enteros o fraccionarios y por convención estos serán positivos para productos y negativos para los reactivos.

La Extensión o grado de avance de la reacción ξ - está definido por:

$$\eta_i = \eta_{i_0} + \nu_i \xi \quad (I.2)$$

Donde η_i es la cantidad de sustancia i y η_{i_0} una cantidad de χ_i seleccionada como referencia y que fija el cero de ξ . Una definición alternativa de la extensión de la reacción es:

$$d\eta_i = \nu_i d\xi \quad (I.3)$$

La velocidad de una reacción $\dot{\xi}$ está definida como la velocidad de cambio respecto al tiempo de la extensión de la reacción:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\eta_i}{dt} \quad (I.4)$$

La velocidad $\dot{\xi}$ así definida es completamente general y es independiente de la selección de la sustancia i , del tipo de sistema y de otras propiedades que pudieran variar con el tiempo. Sin embargo es conveniente para reacciones homogéneas que se llevan a cabo a volumen constante, hacer de la velocidad una propiedad intensiva definiendo la velocidad por unidad de volumen r , como:

$$r = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V\nu_i} \frac{d\eta_i}{dt} \quad (I.5)$$

Dado que $\frac{d\eta_i}{V} = d[\chi_i]$ si $V = \text{cte.}$

Podemos escribir:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[\chi_i]}{dt} \quad (I.6)$$

La cual es una ecuación que define r en términos de cambio de concentración de la sustancia χ_i en función del tiempo.

Para una reacción homogénea a volumen constante es útil definir x ó variable de reacción como:

$$x = \frac{\xi}{V}$$

Es decir la extensión de la reacción en términos de concentración. Y para una reacción general podemos escribir:

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[\chi_i]}{dt} \quad (I.7)$$

Para la mayoría de las reacciones químicas que han sido estudiadas, se encuentra que la velocidad de reacción r depende de la concentración de los reactivos. En algunos casos la velocidad de reacción también depende de la concentración de productos y/o de la concentración de sustancias que no aparecen en la ecuación estequiométrica general.

Para algunas reacciones simples podemos establecer una relación funcional entre la velocidad de reacción y la concentración de las especies cinéticamente activas de la siguiente forma:

$$r = k \prod_{i=1}^s [\chi_i]^{n_i} \quad (1.8)$$

Esta relación se denomina la expresión de velocidad ó la ecuación cinética de la reacción. El producto es realizado sobre todas las sustancias s cuya concentración atecte la velocidad de la reacción. La constante de proporcionalidad k es denominada la constante de velocidad y para reacciones simples es independiente de las concentraciones que están incluidas en el producto, pero es función de otras variables tales como la temperatura .

Los exponentes n_i en la ecuación (1.8) son denominados los órdenes parciales de reacción respecto a las sustancias χ_i . La suma de ellos:

$$n = \sum_{i=1}^s n_i \quad (1.9)$$

Es denominada el orden total de reacción.

Los parámetros cinéticos k y n son característicos de cada reacción particular y junto con la energía de activación E_a, son el objeto de cualquier estu-

dio cinético.

Para un sistema cerrado a volumen constante donde sea aplicable la definición (I.6), la ecuación cinética (I.8) puede ser escrita:

$$\frac{1}{v_i} \frac{d[\chi_i]}{dt} = k \prod_{i'} [\chi_{i'}]^{n_i} \quad (I.10)$$

Este es un conjunto de ecuaciones diferenciales que relacionan la concentración $[\chi_i]$ con el tiempo t , en términos de los parámetros cinéticos v_i , n_i y k .

Tales ecuaciones pueden ser integradas suponiendo constancia en los parámetros señalados para predecir la variación de la concentración de la sustancia χ_i con el tiempo a partir de ciertas condiciones iniciales en las que se considera $t=0$; la función así obtenida --- $[\chi_i] = f(t)$ dependerá del orden n_i en particular.

En el apéndice se muestran los resultados de la integración de la ecuación (I.10), de acuerdo a Laidler ⁽¹⁾ para diferentes valores del orden y para diferentes casos de reacciones.

1.2.2. Correlación de Propiedades Físicas.

Como es obvio de su propia definición, la determinación de la velocidad de una reacción se reduce a --

un estudio de la concentración de reactivos o productos en función del tiempo, de tal forma que en este tipo de investigaciones está presente siempre un problema de análisis cuantitativo; sin embargo debe ser mencionado que algunos estudios cinéticos pueden ser llevados a cabo sin realizar directamente medidas en la concentración de las sustancias involucradas en la reacción.

Los procedimientos analíticos usados en cinética química pueden ser clasificados de una manera general en químicos y físicos, los primeros implican una determinación directa de la concentración de uno de los reactantes o productos por los métodos comunes de volumetría ó gravimetría. Una importante restricción en los métodos químicos es su relativa lentitud comparada con la velocidad de una gran cantidad de reacciones y la necesidad de "muestrear" desde el seno de la reacción con la correspondiente alteración en la misma pero tienen la ventaja de proporcionar un valor absoluto de la concentración.

Por otro lado los métodos físicos de análisis son más adecuados para seguir una reacción en muchos aspectos, son más rápidos y dado que se mide una propiedad física de la mezcla de reacción no es necesario "congelar" la misma ni perturbar apreciablemente el sistema reactivo además de que se puede realizar un registro continuo de la propiedad medida.

Existe una gran cantidad de métodos físicos que pueden ser empleados con este fin incluyendo técnicas - como la espectrometría de masas, la resonancia magnética nuclear, la resonancia de espín electrónico y la comúnmente usada cromatografía de gases.

En las reacciones gaseosas la medición de la presión puede ser empleada para seguir el curso de la reacción y en este trabajo haremos especial referencia a -- tal método.

Los requerimientos para que una propiedad física se pueda utilizar como técnica analítica, son entre -- otros: a).- que la propiedad que esta siendo medida difiera apreciablemente de reactivos a productos y b).- - que la propiedad varíe en forma simple con la concentración, de preferencia que entre ambas variables exista - una función lineal.

Para el caso particular de propiedades físicas - que son funciones lineales de la concentración, podemos obtener ecuaciones generales de utilidad cinética que - relacionen tales propiedades empleando el concepto de - variable de reacción $x^{(1)}$.

Suponiendo que las sustancias A, B y D reaccionen para formar productos Z y que A sea el reactivo limitante, podemos escribir según la ecuación (I.1) que:

$$v_A A + v_B B + v_D D + v_Z Z = 0 \quad (\text{I.11})$$

Donde según la convención v_A , v_B , v_D son negativos puesto que corresponden a sustancias que son reactivos.

Las concentraciones de A, B, D y Z están dadas en función de x , por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} [A] &= a + v_A x & [D] &= d + v_D x \\ [B] &= b + v_B x & [Z] &= v_Z x \end{aligned} \quad (\text{I.12})$$

Donde a, b y d representan las concentraciones iniciales de los reactantes y se supone que inicialmente no existe presente ninguna cantidad de producto.

Al final de la reacción:

$$[A] = 0 = a + v_A x \quad ; \quad x = - \frac{a}{v_A}$$

Si λ es el valor de la propiedad física en cualquier tiempo t , entonces:

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_D + \lambda_Z \quad (I.13)$$

Donde λ_M representa la contribución del medio y los otros términos dependerán de la concentración de las diversas sustancias, así para A tendremos que:

$$\lambda_A = K_A [A] \quad (I.14)$$

Siendo K_A una constante de proporcionalidad.
Combinando (I.12), (I.13) y (I.14) obtendremos:

$$\lambda = \lambda_M + K_A (a + v_A x) + K_B (b + v_B x) + K_D (d + v_D x) + K_Z v_Z x \quad (I.15)$$

En el tiempo $t=0$, $x=0$ y:

$$\lambda = \lambda_M + K_A a + K_B b + K_D d \quad (I.16)$$

Y para un tiempo lo suficientemente grande t_∞ :

$$x = - \frac{a}{v_A} \quad y:$$

$$\lambda_\infty = \lambda_M + K_B \left(b - \frac{v_B a}{v_A} \right) + K_D \left(d - \frac{v_D a}{v_A} \right) - K_Z \frac{v_Z a}{v_A} \quad (I.17)$$

Las expresiones (I.16) y (I.17) nos proporcionan así el valor inicial y final respectivamente de la propiedad medida en el experimento cinético.

Sustrayendo (I.16) de (I.17) nos da:

$$\lambda^\infty - \lambda_0 = -K_A a - \frac{K_B v_B a}{v_A} - \frac{K_D v_D a}{v_A} - \frac{K_Z v_Z a}{v_A} \quad (I.18)$$

Y restando (I.16) de (I.17) obtenemos:

$$\lambda - \lambda_0 = K_A v_A X + K_B v_B X + K_D v_D X + K_Z v_Z X \quad (I.19)$$

De manera similar se puede demostrar que:

$$\lambda^\infty - \lambda = -K_A (a + v_A X) - K_B v_B \left(\frac{a}{v_A} + X \right) - K_D v_D \left(\frac{a}{v_A} + X \right) - K_Z v_Z \left(\frac{a}{v_A} + X \right) \quad (I.20)$$

Si denominamos $\Delta K = K_A v_A + K_B v_B + K_D v_D + K_Z v_Z$

entonces podemos escribir:

$$\lambda - \lambda_0 = X \Delta K \qquad \lambda^\infty - \lambda_0 = - \frac{a}{v_A} \Delta K$$

(I.21)

y

$$\lambda^\infty - \lambda = - \left(\frac{a}{v_A} + X \right) \Delta K$$

(I.22)

Finalmente de estas últimas expresiones podemos obtener las relaciones cinéticamente útiles:

$$- \frac{v_A X}{a} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda^\infty - \lambda_0}$$

(I.23)

$$\frac{a}{a + v_A X} = \frac{\lambda^\infty - \lambda_0}{\lambda^\infty - \lambda}$$

(I.24)

Es también posible expresar $(b + v_B X)$ y $(d + v_D X)$ en términos de la propiedad física medida.

1.2.3.- Métodos para determinar "n" y "k".

Una vez que han sido obtenidos los datos concentración-tiempo o en su defecto, propiedad física-tiempo para algunas corridas cinéticas a la misma temperatura, el paso siguiente es obtener la expresión de velocidad que se ajuste a tales datos; esto es equivalente a encontrar el orden de la reacción y su constante de velocidad.

No existe un procedimiento único para determinar el orden de reacción que sea conveniente en cualquier caso. El método más común es hacer una suposición de la ecuación de velocidad, que puede estar basada en la estequiometría o en alguna otra suposición concerniente al mecanismo de reacción.

La expresión cinética supuesta es integrada para dar una relación entre concentración y tiempo y esa relación es posteriormente contrastada contra los datos experimentales en forma gráfica o numérica. Este procedimiento de prueba y error se repite hasta que la forma integrada de la expresión de velocidad reproduzca los datos experimentales en la forma más exacta posible.

Tal método es denominado el método integral y Pratt ⁽¹²⁾ señala que es el menos exacto para determinar el orden de una reacción siendo su única ventaja que requiere de muy pocos resultados experimentales para la elucidación de la ecuación cinética.

Existen otros tres métodos generales que son más confiables que el integral, ellos son: el método de las velocidades iniciales, el método de los períodos de vida fraccionarios y el método diferencial.

El primero de ellos, implica la medición de la velocidad de reacción durante las primeras etapas de ella, esto requiere de un método analítico tan sensible que pueda detectar cambios en la concentración de algu-

na de las sustancias involucradas en un avance de la -
 reacción menor al 1% del cambio total para la reacción-
 completa. La velocidad inicial:

$$r_0 = \left(\frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt} \right)_{t=0} \quad (I.25)$$

es entonces evaluada por:

$$r_0 = \frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta[X_i]}{\Delta t} \quad (I.26)$$

Suponiendo que $\frac{\Delta[X_i]}{\Delta t}$ no varía significativa-
 mente cuando Δt es disminuída.

Habiendo medido la velocidad inicial para un --
 conjunto de condiciones, una de las concentraciones --
 iniciales es cambiada y la nueva velocidad inicial es
 medida. En una serie de tales experimentos, la veloci-
 dad inicial como función de la concentración inicial -
 de una de las especies puede ser medida manteniendo --
 constantes las concentraciones iniciales de los demás-
 reactantes.

El orden de reacción n_i respecto a la sustancia-
 X_i cuya concentración fue variada se encuentra grafi-
 cando $\log r_0$ contra $\log [X_i]_0$ de acuerdo a la ecuación

$$\log r_0 = \{ \log k + \sum n \log [X]_0 \} + n_i \log [X_i]_0 \quad (I.27)$$

La pendiente de tal gráfica es por definición - igual al valor numérico de n_i . La expresión (I.27) puede ser derivada fácilmente tomando logaritmos de ambos miembros de la ecuación (I.8).

Similarmente de los resultados de otras series-- de experimentos, se pueden encontrar los órdenes parciales de las demás sustancias y posteriormente el valor - de la constante de velocidad k .

La principal restricción de este método es que - la técnica analítica usada posea suficiente sensibilidad y por esto mismo su aplicación no será conveniente en reacciones demasiado rápidas, en las cuales no es -- posible estudiar los cambios a pequeños porcentajes de la reacción. Hall, Quickenden y Watts ⁽¹³⁾ han descrito un método para calcular la velocidad inicial que no requiere de valores cinéticos a Δt muy cercanos a $t=0$.

En el método de los períodos de vida fraccionarios, el tiempo necesario para que una cierta fracción de la reacción ocurra, es medido en función de las concentraciones iniciales. Suponiendo que la variación de la velocidad con el tiempo es debida unicamente a la -- disminución en la concentración de reactivos, las ecuaciones de velocidad en su forma integrada (apendice A), pueden ser usadas para determinar el orden de reacción. A partir de tales ecuaciones puede ser demostrado que - el tiempo t_f para que una cierta fracción dada (f) de la reacción ocurra, varía con la concentración inicial de un cierto reactivo en la forma:

$$t_f \propto [X_i]^{(1-n_i)} \quad (I.28)$$

De la cual tomando logaritmos obtenemos:

$$\log t_f = (1-n_i) \log [X_i] + \text{constante} \quad (I.29)$$

Por lo tanto una gráfica doblemente logarítmica de t_f contra la concentración inicial, es una línea recta dependiente igual a $(1-n_i)$. De aquí que el orden de reacción respecto al reactivo cuya concentración es variada es obtenido empleando tal procedimiento.

Si por alguna razón no es posible variar o conocer exactamente las concentraciones iniciales de reactivos, el orden de una reacción puede ser estimado de la forma directa en que la velocidad varía experimentalmente con el tiempo. En este caso hablamos del método diferencial en el cual se evalúa la derivada de la concentración de reactivos o productos con respecto al tiempo, ya sea gráficamente trazando tangentes a la curva $[X_i]$ contra tiempo o bien numéricamente tomando pequeños incrementos finitos $\Delta[X_i]/\Delta t$ para aproximar a dc/dt a la mitad del intervalo.

De esta manera si tenemos una reacción en la

que un sólo término de concentración está involucrado su correspondiente ecuación de velocidad será:

$$r = - \frac{d[A]}{v_A dt} = k [A]^{n_a} \quad (I.30)$$

de la cual tomando logaritmos:

$$\log r = \log k + n_a \log [A] \quad (I.31).$$

Esta última expresión nos indica que el orden de la reacción será la pendiente de una gráfica doblemente logarítmica de velocidad contra concentración. En casos en los que la velocidad de reacción depende de la concentración de más de una sustancia, este método es más difícil de aplicar; aunque pueden emplearse otros métodos alternativos tales como el de "aislamiento" para el cálculo de "pseudordenes de reacción"; en este último caso para una reacción dada se agregan en exceso concentraciones de los reactivos excepto de aquella sustancia cuyo pseudoorden deseamos determinar, dadas las grandes cantidades de los demás reactivos sus concentraciones permanecerán prácticamente constantes y la expresión (I.8) se convierte en la (I.30) donde ahora la constante k involucra los términos de concentración constantes permitiendonos usar el método diferencial antes descrito, para determinar el orden de aquella única sustancia cuya concentración varío apreciablemente.

Una vez que la expresión de velocidad ha sido determinada, el próximo paso del tratamiento de los datos experimentales es la evaluación de la constante de velocidad. Al mismo tiempo los valores de la constante de velocidad en distintos experimentos para la misma reacción sirven para confirmar su orden.

Para reacciones simples de primero, segundo o tercer orden, para las cuales se dispone de la ecuación de velocidad en su forma integrada, se pueden señalar cuatro métodos principales para obtener la constante de velocidad a partir de los datos experimentales:

- (a). Cálculo de la constante de velocidad para cada punto experimental usando la ecuación cinética integrada. Por ejemplo en el caso de una reacción de primer orden podemos emplear:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (I.32)$$

o bien si no hemos medido directamente concentración:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\lambda^\infty - \lambda_0}{\lambda^\infty - \lambda} \quad (I.33)$$

esta expresión puede ser obtenida sustituyendo (I.24) en (I.32). Las constantes obtenidas en cada punto son luego promediadas.

- (b). Cálculo de la constante de velocidad para cada par adyacente de datos. Así para una reacción de primer orden podríamos usar:

$$k = \frac{1}{t-t'} \ln \left(\frac{a-x'}{a-x} \right) \quad (I.34)$$

o:

$$k = \frac{1}{t-t'} \ln \left(\frac{\lambda^\infty - \lambda'}{\lambda^\infty - \lambda} \right) \quad (I.35)$$

Donde λ' es la propiedad física medida en el tiempo t' y λ la correspondiente al tiempo t .

(c). Método gráfico, empleando la pendiente de una gráfica apropiada para obtener la constante de velocidad; en el caso de primer orden, el $\ln(a-x)$ es representado gráficamente contra t y:

$$k = - \text{pendiente} = - \frac{\Delta \ln(a-x)}{\Delta t} \quad (\text{I.36})$$

en el caso de medición de alguna propiedad física:

$$k = - \text{pendiente} = - \frac{\Delta \ln(\lambda^\infty - \lambda)}{\Delta t} \quad (\text{I.37})$$

(d). Regresión lineal por mínimos cuadrados aplicada a los datos experimentales; para una reacción de orden uno implicaría la evaluación y ajuste de los parámetros a y k en (I.32) o bien de λ^∞ y k en (I.33).

Roseveare⁽¹⁴⁾ ha analizado los cuatro métodos anteriores y recomienda usar los procedimientos (c) y (d) y evitar en lo posible el cálculo de k usando (a) ó (b) ya que estos ponen especial énfasis en los parámetros iniciales los cuales son frecuentemente los menos exactos.

Por otro lado el método gráfico tiene la ventaja de mostrar fácilmente tendencias o desviaciones del com-

portamiento lineal y los puntos debidos a errores experimentales pueden ser ignorados. El método idóneo es la regresión lineal ya que considera el peso estadístico de los datos experimentales además de ajustar los parámetros para la mejor concordancia de los datos.

Además de los tratamientos anteriores existen algunos métodos para el análisis de datos cuando la concentración inicial o bien la lectura a un tiempo infinito de la propiedad física son desconocidas o no es posible obtenerlas.

Tal caso se presenta cuando una reacción es demasiado rápida de tal forma que las mediciones cercanas a $t=0$ no pueden ser hechas o bien en el caso de que ocurran reacciones laterales o una situación de equilibrio de forma que la lectura final de una propiedad física (λ_∞) puede ser incorrecta.

Uno de tales métodos ha sido descrito por Guggenheim⁽¹⁵⁾ y puede ser empleado para reacciones de primer orden. Consiste en hacer mediciones $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ de una propiedad física a tiempos t_1, t_2, t_3, \dots y una segunda serie de mediciones $\lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \dots$ es hecha a tiempos $t_1+\Delta, t_2+\Delta, t_3+\Delta, \dots$ donde Δ es un incremento de tiempo constante. Para resultados con la mejor aproximación Δ deberá ser al menos una y de preferencia dos a tres veces el tiempo de vida media de la reacción.

Eliminando el logaritmo de la expresión (I.33) - y sustituyendo λ_1 y λ_1' obtendremos:

$$\lambda^\infty - \lambda_1 = (\lambda^\infty - \lambda_0) e^{-kt_1} \quad (\text{I.38})$$

$$\lambda^\infty - \lambda_1' = (\lambda^\infty - \lambda_0) e^{-k(t_1 + \Delta)} \quad (\text{I.39})$$

Luego sustrayendo (I.39) de (I.38) tenemos:

$$\lambda_1' - \lambda_1 = (\lambda^\infty - \lambda_0) e^{-kt_1} (1 - e^{-k\Delta}) \quad (\text{I.40})$$

o en forma logarítmica:

$$\begin{aligned} \ln (\lambda_1' - \lambda_1) &= -kt_1 + \ln [(\lambda^\infty - \lambda_0) (1 - e^{-k\Delta})] \\ &= -kt_1 + \text{constante} \quad (\text{I.41}) \end{aligned}$$

El mismo tipo de expresión se puede obtener para t_2 y $t_2 + \Delta$ y los demás tiempos, de tal forma que (I.41) es general para cualquier par λ y λ' ; de esta ecuación se puede observar que una gráfica de $-\ln (\lambda' - \lambda)$ contra t tendrá una pendiente igual a $-k$.

Un método alternativo pero similar ha sido propuesto por Kezdy, Jaz y Bruylants⁽¹⁶⁾ y por Swinbourne⁽¹⁷⁾ de forma independiente, si dividimos (I.38) entre (I.39) nos dá:

$$\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_1}{\lambda_{\infty} - \lambda_1'} = e^{kt_1} e^{k(t_1 + \Delta)} \quad (I.42)$$

Y reorganizando términos obtendremos:

$$\lambda_1 = e^{k\Delta} \lambda_1' + \lambda_{\infty} (1 - e^{k\Delta}) \quad (I.43)$$

De forma tal que si graficamos λ contra λ' -- obtendremos una línea recta y la constante de velocidad estará dada por: $k = [\ln(\text{pendiente})] / \Delta$. Además para tiempos muy grandes $\lambda = \lambda' = \lambda_{\infty}$, por lo tanto λ_{∞} es el punto de intersección de la gráfica de (I.43) y la línea $\lambda = \lambda'$.

Los dos métodos anteriormente descritos sólo deberán ser aplicados a los datos de una reacción cuyo primer orden hayasido determinado por otro método independiente.

El paso final en cualquier investigación cinética es la determinación de los parámetros E_a y A de la ecuación:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (I.44)$$

Esta se conoce como la ecuación de Arrhenius y -

expresa la forma más común de la dependencia de la velocidad de una reacción con la temperatura y es apli-cable a un gran número de reacciones simples. Los pa-rámetros A y E_a se denominan el factor preexponencial y la energía de activación respectivamente y son dos-cantidades que al igual que el orden y la constante -de velocidad son característicos de cada reacción par-ticular.

Estas variables tienen importante significación teórica, a A se le ha relacionado con la frecuencia -de colisiones en reacciones bimoleculares y con un --factor de probabilidad en las unimoleculares; mien---tras que E_a es la energía que es necesario suminis---trar al sistema reactivo para formar el "complejo ac-tivado", el cual es una especie molecular de transi---ción en el proceso de reacción, este parámetro nos --indica acerca de la facilidad o no de que una reac---ción ocurra desde el punto de vista energético.

Las variables mencionadas pueden obtenerse de -la ecuación (I.44) empleando datos experimentales de-la variación de la constante de velocidad con la tem-perature, si ponemos la (I.44) en forma logarítmica:- $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$, vemos que una gráfica de $\ln k$ contra- $1/T$ será lineal con una pendiente igual a $m = -E/R$, --donde R es la constante universal de los gases; de es-te valor de m podemos despejar para la energía de -activación E_a y de la ordenada al origen podemos obte-ner el valor del factor preexponencial A.

1.3.- El presente trabajo.

Como ha sido mencionado anteriormente, con la excepción del nitrato de etilo, existen pocos trabajos de investigación previos sobre los nitratos de alquilo; por consiguiente creemos que es de utilidad estudiar la cinética de la descomposición térmica del nitrato de metilo ya que es el compuesto más simple de la serie de los nitroesteres y la confirmación de sus parámetros de velocidad pueden ser útiles en la elucidación del mecanismo de la pirólisis de tales explosivos. Lo anterior, aunado a la necesidad de calibrar y poner a punto la línea de vacío usada (F.P.1) dió origen al presente estudio, con la intención de continuar hacia reacciones más rápidas que requieran de una forma electrónica de almacenar los datos para luego procesarlos.

La investigación de la pirólisis del nitrato fue propuesta realizarla midiendo el aumento en la presión del sistema reactivo empleando un transductor de presión de alta sensibilidad.

Se planeó llevar a cabo corridas cinéticas en cinco temperaturas diferentes desde 180°C hasta 220 y emplendo presiones iniciales de reactivo de entre 5 a 15 mm Hg. Los datos deberían ser obtenidos como curvas presión-tiempo, las cuales serían posteriormente analizadas usando alguno de los métodos descritos en la sección anterior.

Los objetivos de tal estudio fueron:

- (a).- Confirmar el orden de la descomposición - del nitrato de metilo y obtener el valor de la constante de velocidad de la reacción (1) a diversas temperaturas.

- (b).- Obtener los parámetros de Arrhenius para la descomposición.

- (c).- Calibrar y comprobar la eficacia de la línea de vacío (F.P.1) como sistema experimental para estudiar reacciones gaseosas.

C A P I T U L O I I

MATERIALES Y APARATOS.

2.1.- Preparación del nitrato de metilo.

Dado que el nitrato de metilo es una sustancia explosiva, esta no se vende comercialmente y fue preparada en el laboratorio de la siguiente forma:

300 ml de ácido nítrico concentrado fueron enfriados en hielo y se les adicionó 300ml de ácido sulfúrico concentrado.

En un segundo matraz, 150 ml de metanol puro -- fueron enfriados a 0°C y mantenidos dentro de un baño de hielo para mantener la temperatura abajo de 10°C-- durante la adición cuidadosa de 50 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Un tercio del ácido nítrico-sulfúrico es puesto en cada uno de tres matraces Erlenmeyer de 500 ml y -- cada porción es tratada con un tercio de la mezcla -- metanol-ácido sulfúrico con agitación constante. El -- nitrato de metilo se separa como una capa aceitosa -- casi incolora en la parte superior de los matraces. -- Después de dejar la mezcla por 15 minutos, la capa inferior de ácidos se separa empleando un embudo y es --

"apagada" en un gran volumen de agua para evitar una descomposición vigorosa.

El ester combinado es luego lavado con una solución a 0°C de cloruro de sodio al 22% en agua y el proceso se repite con la adición de suficiente álcali hasta producir un medio ligeramente alcalino.

El ester es lavado nuevamente con una solución helada de sal para eliminar el exceso de álcali y luego lavado dos veces con 15 ml de agua helada, finalmente la solución se seca con cloruro de calcio y luego se decanta.

El nitrato de metilo obtenido fue purificado haciendo una destilación trampa a trampa en la línea de vacío entre 273 y 77°K. El producto obtenido fue incoloro y fue almacenado en un dedo frío de la línea de vacío a la temperatura del nitrógeno líquido.

2.2.- Sistema calefactor y medición de la temperatura.

Con el objeto de proporcionar la energía térmica necesaria para la pirólisis y mantener el reactor a temperatura constante, fue diseñado un sistema a base de resistencias eléctricas controlado electrónicamente y la medición de la temperatura del reactor empleó un sensor de platino a través de otro sistema-

electrónico. En seguida se describen las partes de tales sistemas.

(a).- Horno.

El horno para el calentamiento del reactor fue construido en forma cilíndrica, empleando lámina de acero de $\frac{1}{4}$ de pulgada; dentro del cilindro fue montado un casquete de aluminio de forma esférica, acanalado en su exterior y dividido en partes separables (fig. 2.1).

Los canales rodean la esfera de aluminio y su objeto era contener las resistencias que funcionaron como elemento calefactor. La esfera era hueca y tenía en su interior las dimensiones necesarias para contener un matraz bola de un litro de capacidad el cual funcionaría como reactor; el aluminio de que fue construido nos permitió obtener una buena transferencia de calor debido a la alta conductividad térmica del material, asegurando así una buena uniformidad en el calentamiento del reactor.

La esfera tenía en su parte superior dos orificios, en donde pudieron insertarse los sensores de platino que se utilizaron para medir la temperatura uno, y controlar la temperatura el otro.

Entre la esfera de aluminio y el cilindro de lámina, se colocaron como relleno varias capas de ---

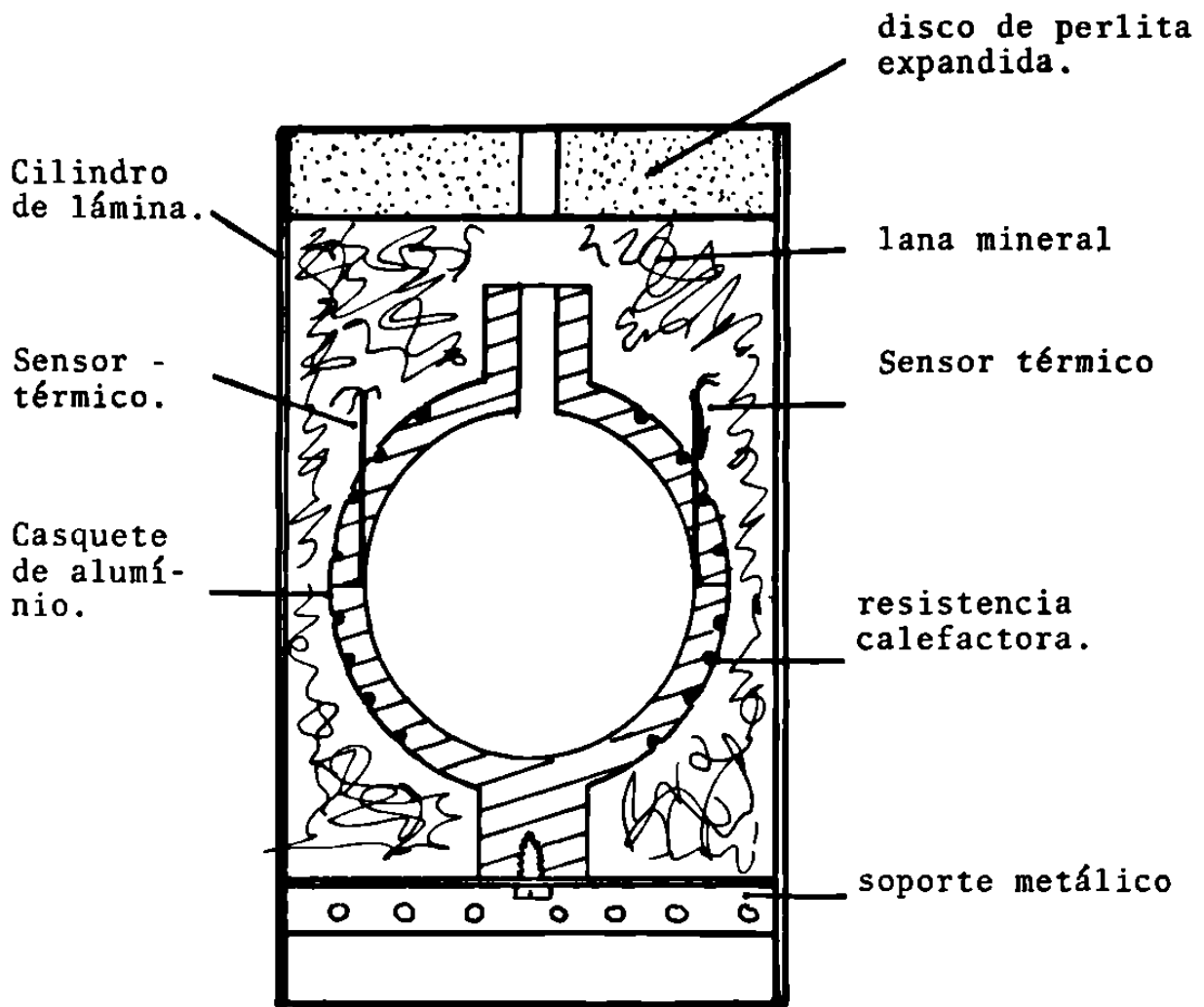


Fig. 2.1.- Corte transversal del horno del reactor.

"lana mineral" el cual fue usado como aislante térmico; con el mismo fin, la parte superior del cilindro fue tapada con un disco aislante de perlita expandida.

(b).- Controlador y medidor de temperatura.

Para la obtención de datos cinéticos, fue utilizado un controlador de temperatura 4200 T de Athena Company, tal instrumento tenía un indicador digital de temperaturas y era capaz de controlarlas en un rango desde 0 hasta 600°C a través de un circuito de supresión de voltaje al elemento calefactor proporcional en el tiempo.

El sensor para el 4200 T fue una resistencia -- RTD de platino de 100Ω a cero grados centígrados la cual fue montada dentro del casquete de aluminio en uno de los orificios que ya fueron mencionados.

El elemento calentador usado por el controlador fueron varias resistencias de alambre (constantan) -- las cuales fueron enrolladas sobre la esfera del horno, tales resistencias estaban aisladas electricamente del aluminio por un recubrimiento de tela especialmente tratada que permitió únicamente la conducción del calor.

Con este sistema de control fue posible obtener una constancia de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ sobre la temperatura fijada en el reactor.

Aunque el controlador de temperatura poseía un indicador digital de la misma, se empleó otro instrumento para la medición de tal variable. El medidor -- empleado, 410A de Doric Trendicator, era un circuito-electrónico con capacidad para medir temperaturas en el rango de -233 a $+ 888^{\circ}\text{C}$ con una resolución de -- 0.01°C . Las lecturas fueron realizadas empleando un sensor de platino Pt-100-RTD, instalado dentro de la estera calefactora en el horno, dicha resistencia tenía cuatro terminales de las cuales el 410A tomaba -- dos lecturas alternadas presentando el promedio digitalmente.

2.3.- Medición de la presión.

Para medir la presión del sistema de reacción, se utilizó un transductor de presión de alta preci--- sión CEC-1000 de Bell & Howell, con un rango de medi--- ción de 0 a 775 mm de Hg. El elemento sensor del --- CEC-1000 es un puente resistivo de cuatro brazos acti--- vos depositados en un diafragma mediante desintegra--- ción catódica.

Para excitar tal fuente se requerían de 10 volts C.D. y el transductor producía una respuesta cuya salida máxima fue de 28.13 mV a escala completa. El vol--- taje de excitación para el transductor fue proporcionado por un acondicionador 80A de Pacific Instruments el cual también era capaz de calibrar y balancear el puente de resistencias del CEC-1000.

La respuesta del transductor de presión fue introducida directamente a un registrador analógico en donde los datos de presión se registraron como una curva continua en función del tiempo. El registrador usado fue un Gould 2400 Series Recorder de tres plumillas a través de un amplificador de ganancia variable, Gould Amplifier Transducer, a partir del cual podía variarse la sensibilidad del registrador.

Una vez realizadas las calibraciones correspondientes fueron usadas sensibilidades de entre 25 a 40-mm Hg para la deflexión de la plumilla a escala completa y velocidades de la carta de entre 0.05 a 0.25 milímetros por segundo.

El transductor de presión, estaba montado en la parte superior del reactor, justamente después de la válvula de alimentación.

2.4.- Línea de vacío (F.P.1).

La línea de vacío usada consistía de tres diferentes secciones (Fig. 2.2).

(a).- Sección de vacío:

Su propósito era mantener un alto vacío en las distintas secciones empleando una bomba rotatoria de aceite y una bomba de difusión de mercurio (BD), las cuales podían ser operadas simultánea o independientemente empleando las válvulas (V_1) y (V_2).

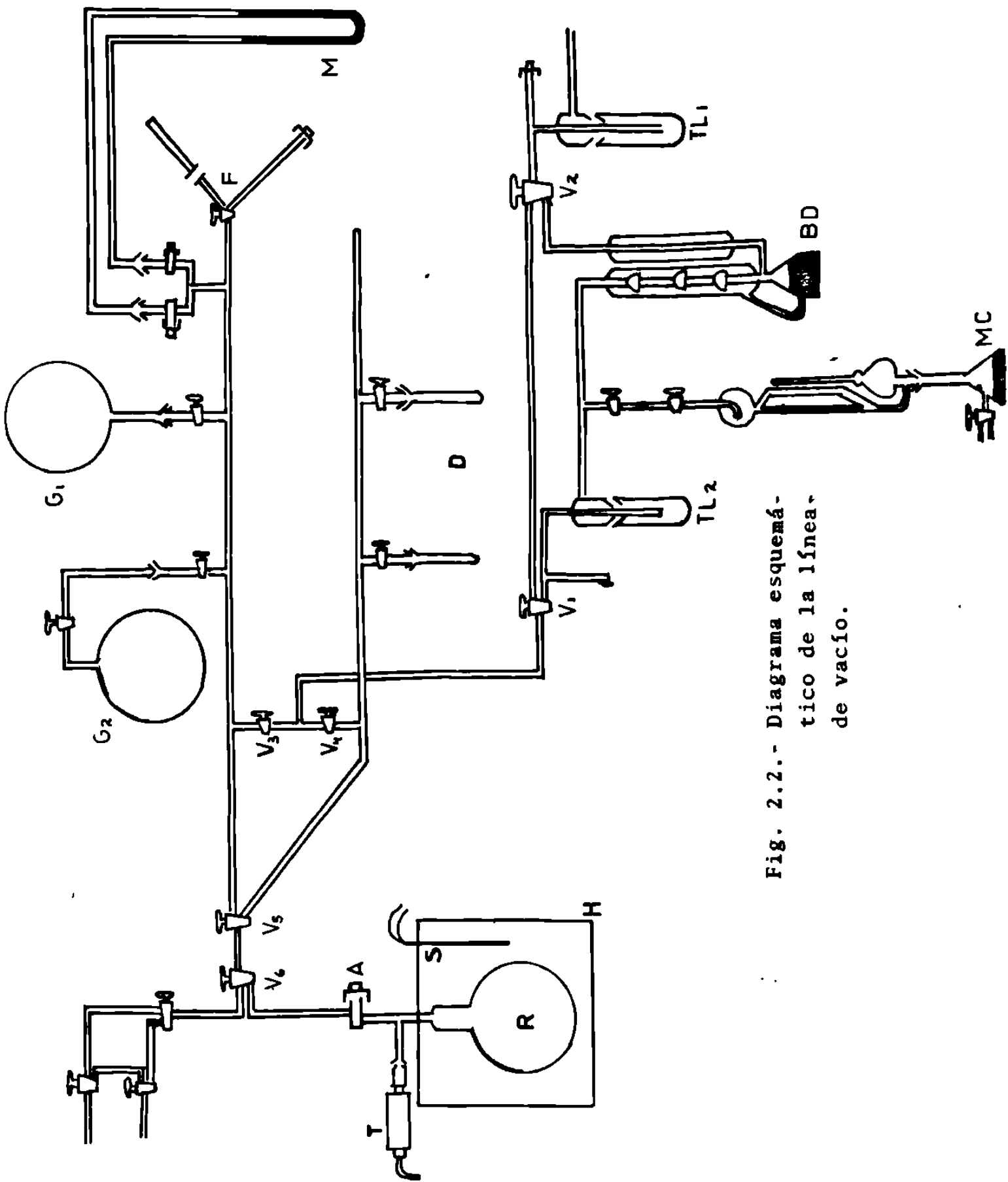


Fig. 2.2.- Diagrama esquemático de la línea de vacío.

En esta sección había también dos trampas de -- nitrógeno líquido, una (TL1) entre la bomba de aceite y la de difusión de mercurio y la segunda (TL2) entre las demás secciones del sistema y la bomba de difusión su objeto era impedir el paso de gases y de mercurio a la bomba de aceite e impedir el paso de mercurio a la línea de vacío.

La presión era determinada con un manómetro -- McLeod (MC) y el vacío alcanzado en la línea fue del orden de 10^{-6} torr lo cual nos aseguró que el único -- gas presente en el sistema de reacción era el sustrato (CH_3ONO_2).

(b).- Sección de almacenamiento y mezcla.

Esa sección consistía de dos ramales conectados entre si y a la sección de vacío mediante las válvulas (V_3) y (V_4) y conectados al reactor mediante las válvulas (V_5) y (V_6).

Al ramal inferior estaban conectados mediante juntas esmeriladas dos dedos fríos (D) cuyo propósito era contener el reactivo líquido o bien, congelado, mediante la inmersión de los tubos (D) en nitrógeno líquido.

El ramal superior constaba de dos globos (G1) y (G2) de tres litros de capacidad desmontables y un manómetro de mercurio (M).

La función de los recipientes esféricos era almacenar los vapores del reactivo a una presión dada -- por el manómetro (M) y además recolectar los productos gaseosos de la reacción.

Había también conectados al ramal superior dos tubos (F) con filtros de mallas moleculares los cuales podían ser usados para admitir otros gases al sistema.

(c).- Sección del reactor.

El reactor (R) era un matraz esférico de vidrio Pyrex de un litro de capacidad, el cual estaba introducido en el horno (H), anteriormente descrito, para su calentamiento.

La válvula de alimentación (A) era del tipo sin grasa construída de teflón para evitar una posible contaminación de grasa al sistema reactivo.

El transductor de presión (T) estaba acoplado al cuello del reactor, empleando una junta metal-vidrio esmerilado sellada con una cera, Apiezon-w-wax, de componentes de alto peso molecular.

2.5.- Técnica experimental.

La temperatura requerida del reactor se fijaba en el controlador y el horno se dejaba calentando varias horas, hasta que la temperatura se estabilizaba.

La línea de vacío era vaciada empleando las dos bombas y una vez alcanzado el vacío deseado se marcaba el cero del manómetro de mercurio (M).

El nitrato de metilo almacenado en el dedo frío (D) era expandido hasta uno de los globos del ramal superior para lo cual se retiraba el nitrógeno líquido y se calentaba ligeramente el tubo con la mano para evaporar el ester. Una vez que la presión del globo determinada por (M) era de aproximadamente 17 mm Hg, se cerraba la válvula del recipiente y se volvía a condensar el nitrato que quedaba en los ramales volviendo a poner el baño de nitrógeno líquido al dedo frío; cuando la presión en el manómetro ya no disminuía, se cerraba la válvula del tubo que contenía el reactivo congelado y se volvían a vaciar los ramales de la línea.

La temperatura del reactor era registrada y se permitía pasar el vapor del ester al reactor precalentado y vacío, marcando el inicio del tiempo tan pronto como el nitrato era admitido en el reactor; posteriormente se seguía el registro de la señal del transductor de presión hasta considerar que la reacción era prácticamente completa.

Una vez que la corrida terminaba su contenido era transferido al otro globo de donde posteriormente eran eliminados los productos a la atmósfera.

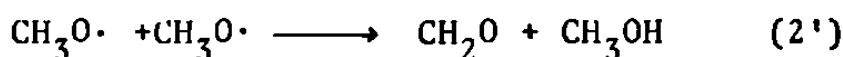
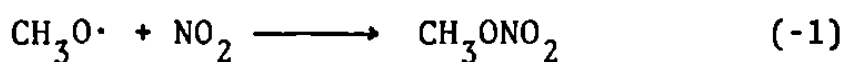
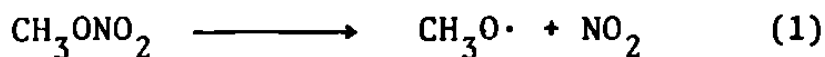
El reactor y el ramal superior se volvían a vaciar antes de comenzar con la siguiente corrida experimental. Si la presión del nitrato en el globo era mayor a 8 mm Hg se transfería el reactivo al reactor y se iniciaba una nueva corrida, en caso contrario se volvía a expandir el ester desde el dedo frío hasta el globo para proporcionar suficiente presión de reactivo.

C A P I T U L O I I I

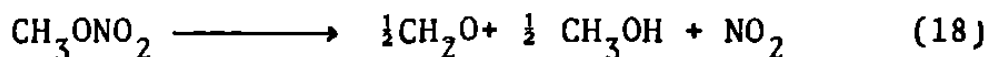
LA PIROLISIS DEL NITRATO DE METILO.

3.1.- La descomposición del CH_3ONO_2 .

Como ya ha sido mencionado en el presente trabajo se estudio la pirólisis del nitrato de metilo midiendo el aumento de presión del sistema reactivo en función del tiempo; por similitud con los trabajos previos ^(1,2,4) la descomposición térmica del ester se espera proceda según el siguiente mecanismo:



El cual corresponde a la ecuación estequiométrica:



Según la cual se espera que al completarse la -

reacción, la presión del sistema sea dos veces la presión inicial, según la ecuación de estado de los gases ideales la cual se espera sea obedecida a estas bajas presiones.

Dado que los radicales $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ son especies altamente reactivas, realizando un análisis de estado estacionario al mecanismo anterior obtenemos:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{ONO}_2]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{ONO}_2] \quad (\text{III.1})$$

donde:

$$k = \frac{k_1 k_2'}{k_1 + k_2'}$$

Esto significa que según el mecanismo mencionado la descomposición debe proceder como una reacción de primer orden, donde k es la constante global de la pirólisis.

Esta suposición aunada a los reportes de Appin⁽¹⁾ y Alvarado⁽²⁾ nos lleva a partir del hecho de que la pirólisis es del orden mencionado.

Por otro lado dadas las características del sistema experimental usado, no fue posible determinar con precisión la presión inicial del reactivo alimentado, esto impidió que pudieramos usar los métodos más exactos para la determinación del orden de la descomposi-

ción y en su lugar seleccionaremos emplear el método integral en una de sus variantes, comprobando el orden supuesto comparando la "constancia" en la constante de velocidad para las distintas corridas experimentales.

Se llevaron a cabo 73 corridas experimentales - totales a las temperaturas de 180, 190, 200, 210 y -- 220°C; el nitrato se descompuso a una velocidad adecuada entre 190 y 220°C y a esas temperaturas pudo ser -- seguida facilmente el aumento de la presión, sin embar-- go a 180°C la velocidad fue tan lenta que los cambios-- de presión fueron muy pequeños para ser medidos con -- precisión y los datos a tal temperatura fueron descartados; por otro lado tampoco fueron tomados en cuenta-- los datos de algunas corridas que presentaban proble-- mas en la lectura de los mismos.

La forma de las curvas presión-tiempo obtenidas se muestran en las figuras (fig. 3.1) a (fig. 3.4) las cuales corresponden a diferentes corridas a las distin-- tas temperaturas usadas.

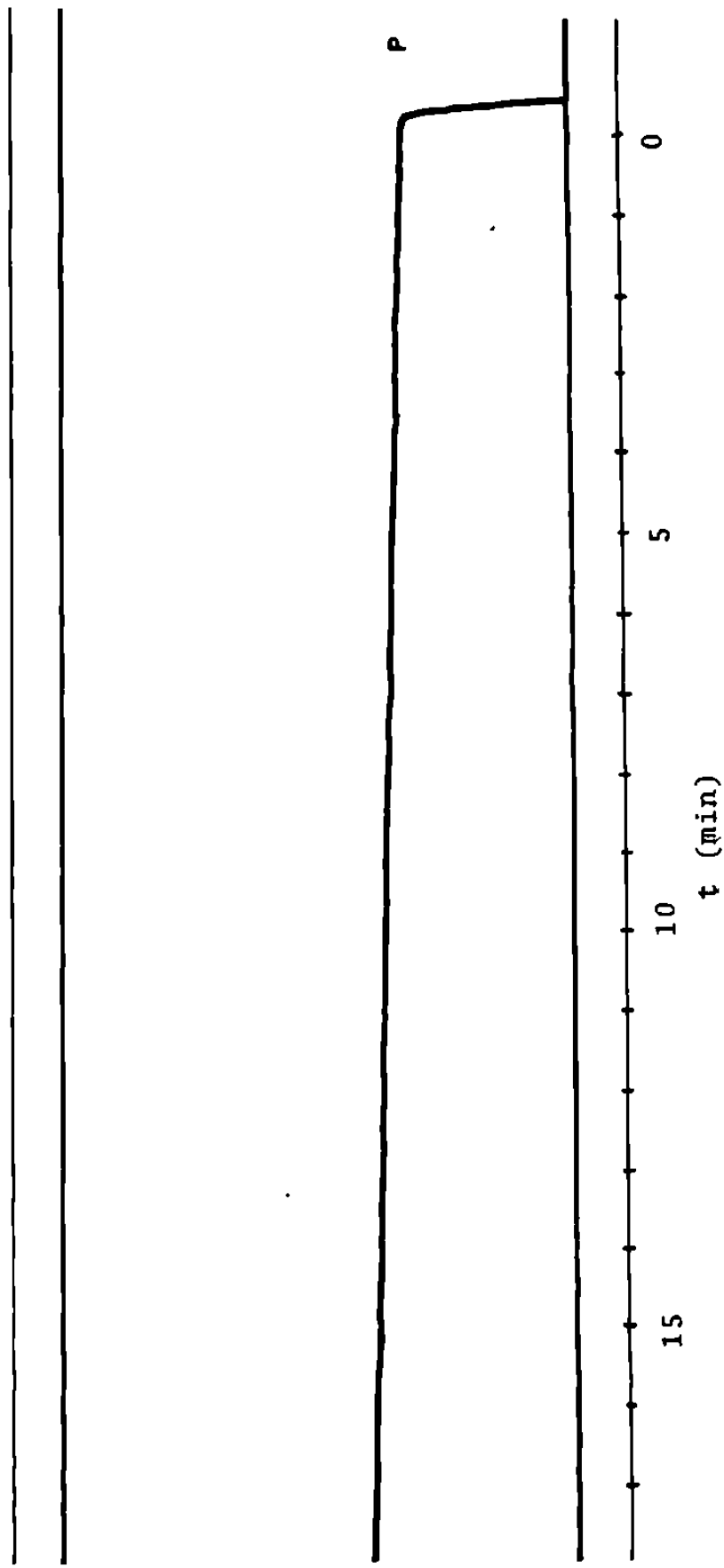


Fig. 3.1.- Curva de presión contra tiempo para la corrida No. 59
 para la descomposición del CH_3ONO_2 .
 Velocidad de la carta: 0.25 mm/seg.
 T=190°C.
 Escala completa: 30 mm Hg.

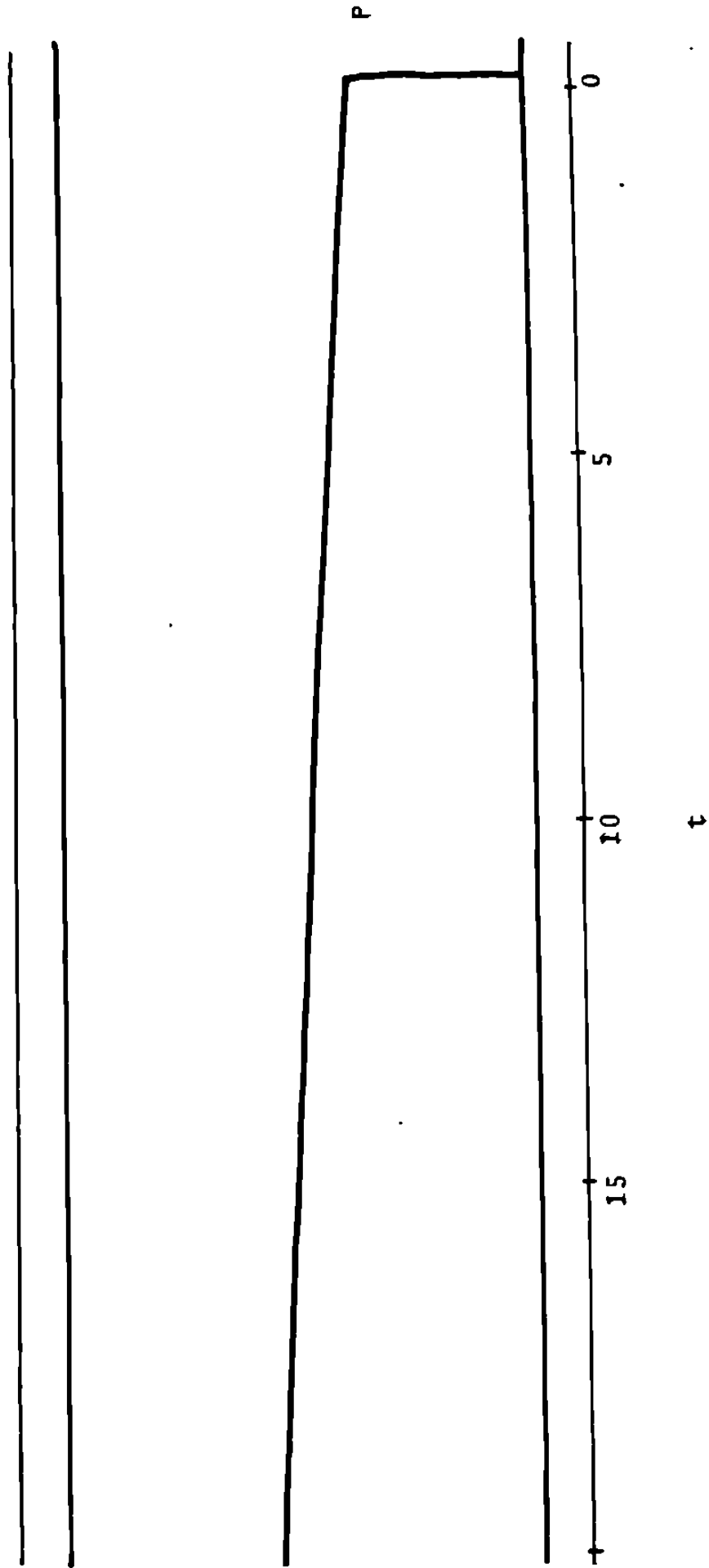


Fig. 3.2.- Curva de presión contra tiempo para la corrida No. 71 para la descomposición del CH_3ONO_2 .
 Velocidad de la carta: 0.25 mm/seg.

T= 200°C

Escala completa: 30 mm Hg.

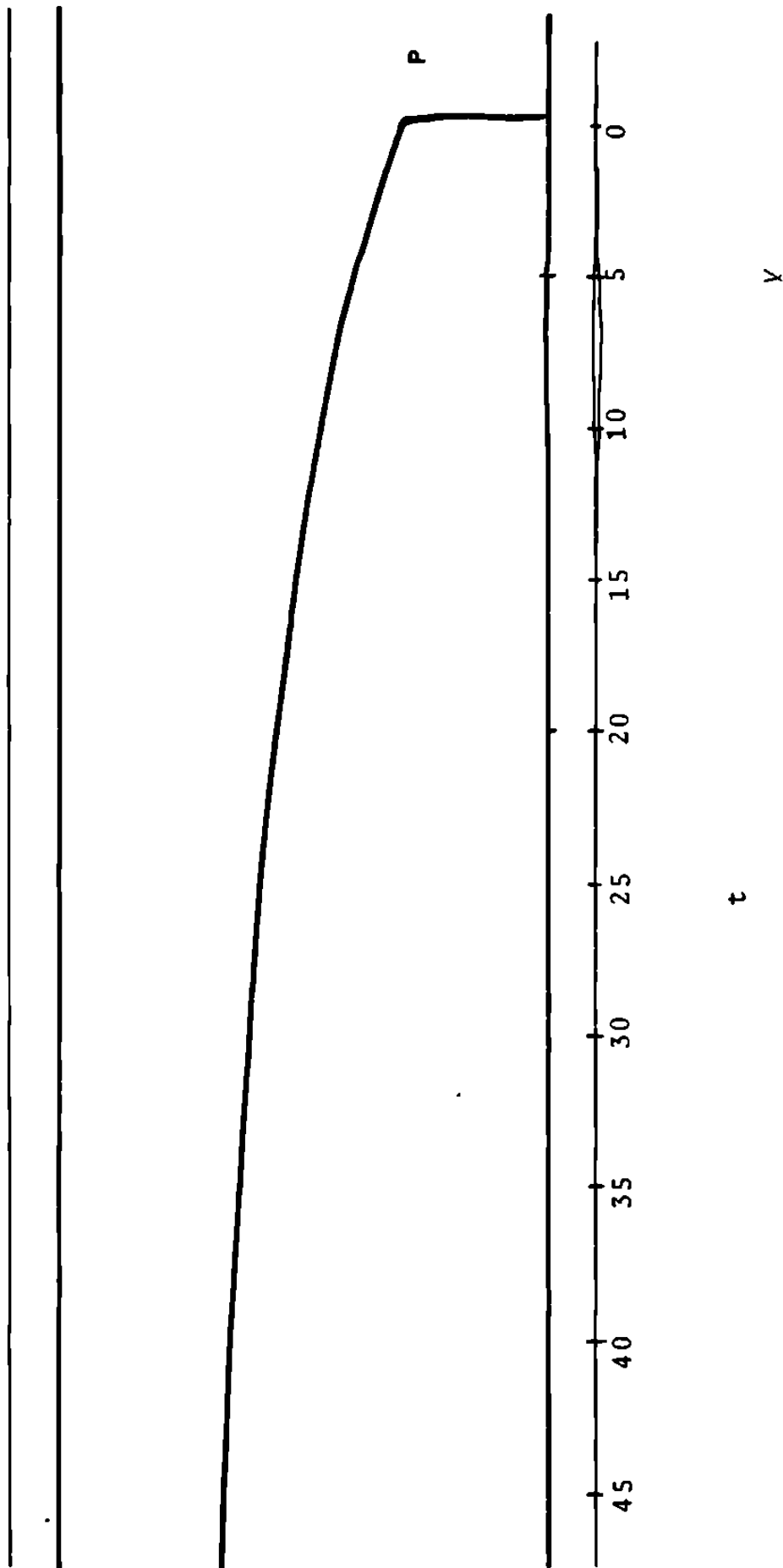


Fig. 3.3.- Curva de presión contra tiempo para la corrida No.

para la descomposición del CH_3ONO_2 .

Velocidad de la carta: 0.1 mm/seg.

Escala completa: 40 mm Hg.

$T = 210^\circ\text{C}$.

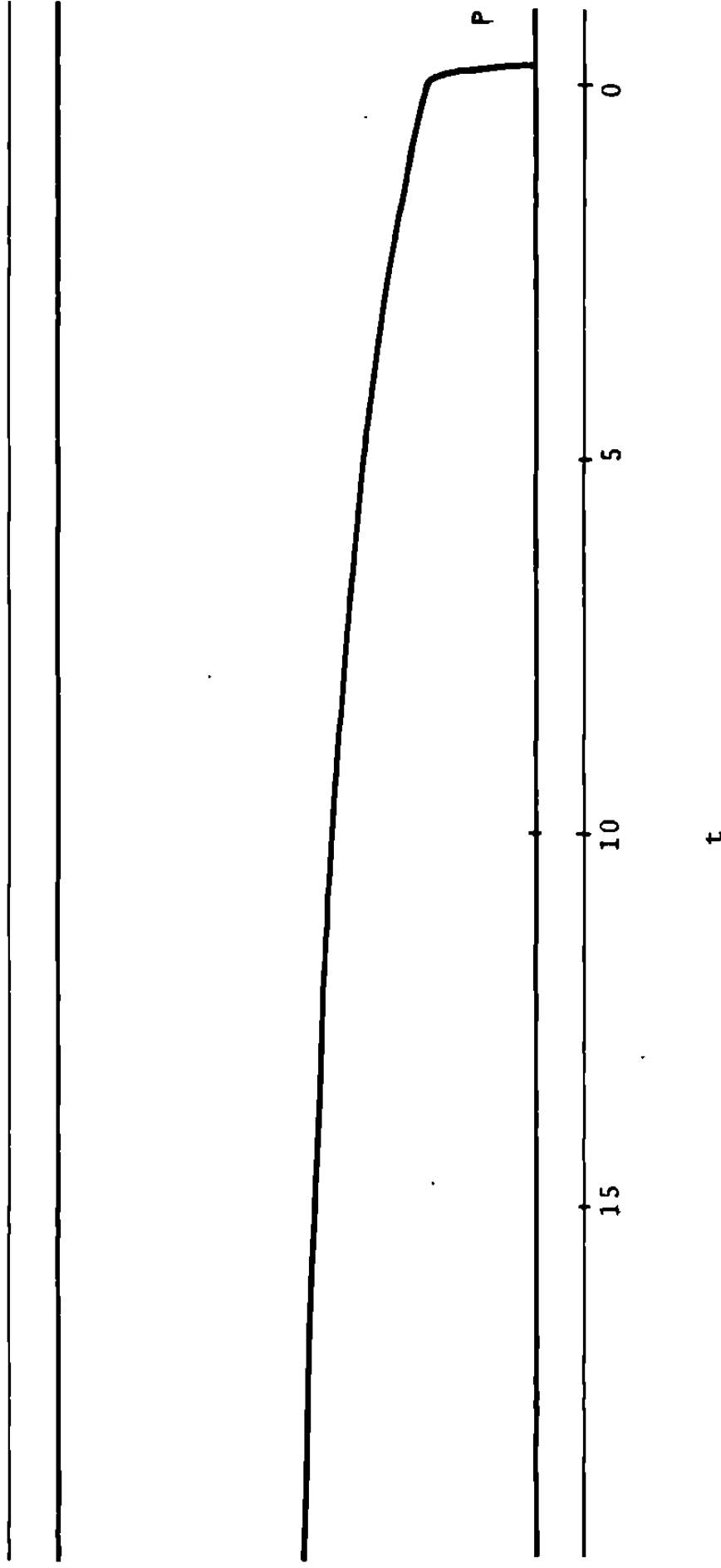


Fig. 3.4.- Curva de presión contra tiempo para la corrida No. 44 para la descomposición del CH_3ONO_2 .
Velocidad de la carta: 0.25 mm/seg.
Escala completa: 40 mm Hg.
T= 220°C.

De las curvas experimentales anteriores se puede observar que al inicio del experimento existe un -- aumento súbito en la presión, el cual corresponde a la admisión del CH_3ONO_2 al reactor y posteriormente existe un cambio a un aumento más lento de presión que corresponde a la ocurrencia de la reacción.

Sin embargo dado que el reactor, ha sido precalentado, antes del inicio del experimento consideramos que la reacción comienza momentos después de entrar -- las primeras moléculas gaseosas y este hecho introduce algo de incertidumbre acerca de cual es la presión -- real inicial del reactivo.

A pesar de lo anterior las presiones iniciales del nitrato de metilo fueron estimadas del punto en el cual existe el cambio brusco en la curvatura de los registros presión-tiempo, iniciando también la medición del tiempo de reacción a partir de ese punto. Tales estimaciones de presión inicial (P_0) no fueron empleadas sin embargo, en el cálculo de la constante de velocidad k para la reacción.

3.2.- Análisis de los datos experimentales.

Aunque se esperaba experimentalmente un aumento de dos veces la presión inicial, se observó que para un tiempo muy largo después de iniciada la reacción, la presión se incrementaba hasta tres veces el valor estimado de la presión inicial del nitrato.

Esta observación significó que la estequiometría planteada por la reacción (18) no era correcta y además que no era posible estimar el valor de la presión al final de la reacción para la reacción completa debido a la presencia de reacciones secundarias.

Lo anterior también confirma que la descomposición del nitroester procedió por un mecanismo más complejo que el (1), (-1), (2') debido a que a grandes tiempos de reacción el mecanismo se complica por posibles reacciones de oxidación-reducción entre los productos tal y como había sido señalado anteriormente.^(5,9)

Dado que no se dispuso de los valores precisos de la presión inicial P_0 ni de la presión final P_∞ se seleccionó emplear dos métodos para el cálculo de la constante de velocidad que no implicaran el uso de tales parámetros, tales métodos fueron el de Guggenheim⁽¹⁴⁾ y el de Kezdy-Swinbourne^(15,16) los cuales ya han sido discutidos. Las ecuaciones usadas fueron para el primer método:

$$\ln (P' - P) = -kt + \text{constante} \quad (\text{III.2})$$

y para el segundo:

$$P = e^{k\Delta} P' + \text{constante} \quad (\text{III.3})$$

Donde P es la presión a un tiempo t , P' la presión a un tiempo t' , Δ la diferencia entre t' y t y k la constante de velocidad de primer orden a calcular.

Los valores de la constante de velocidad fueron calculados realizando regresiones lineales por mínimos cuadrados de los datos experimentales sustituidos en las ecuaciones (III.2) y (III.3), de esta última también fue calculado el valor teórico de P_{∞} para las diferentes corridas según el procedimiento descrito en la sección 1.2.3.

En las siguientes páginas se muestran los datos presión contra tiempo para tres corridas de cada temperatura así como las gráficas correspondientes a las ecuaciones (III.2) y (III.3) para cada una de ellas y los valores de la constante de velocidad obtenidos por mínimos cuadrados en cada caso.

En cada una de las tablas de datos siguientes la constante k_1 es la determinada según el método Guggenheim mientras que la constante k_2 es la correspondiente al cálculo de acuerdo al método Kezdy-Swinboune.

TABLA 3.I.- Datos cinéticos de la corrida No. 59,
a la temperatura de 190°C.

t (min.)	P (torr)	P' (torr)	ln(P'-P)
3	10.31	16.29	1.788
5	10.53	16.50	1.786
7	10.80	16.60	1.758
9	11.07	16.79	1.744
11	11.28	16.88	1.723
13	11.48	17.10	1.726
15	11.70	17.19	1.703
17	11.96	17.40	1.694
19	12.18	17.52	1.675
21	12.36	17.69	1.673
23	12.60	17.84	1.656
25	12.83	17.99	1.641
27	13.05	18.02	1.603
Δ= 50 min.			
$k_1 = 1.183 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 1.161 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = - 0.989		C.C. = 0.997	
$P_\infty = 2.8 P_0$			

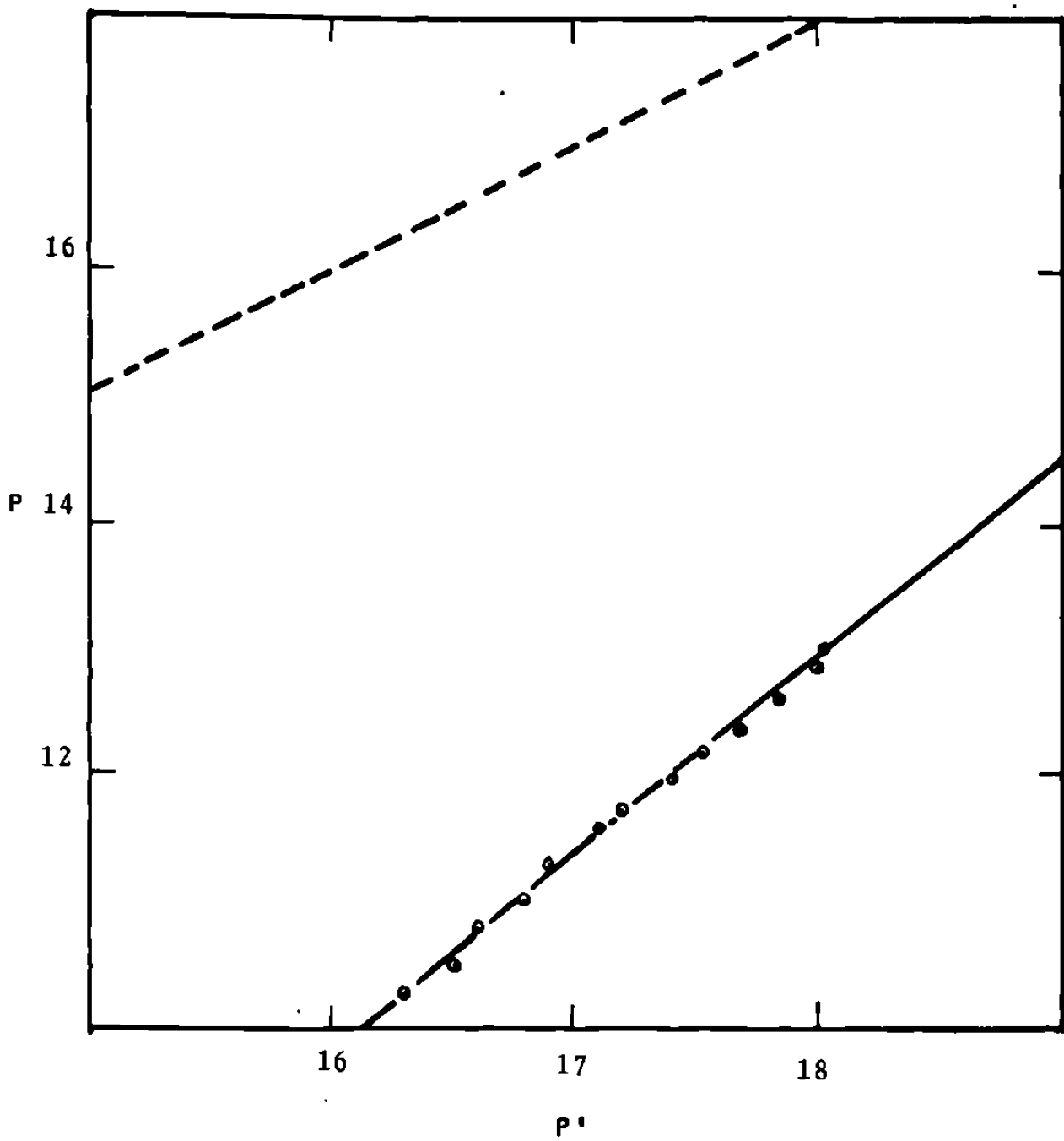


Fig. 3.4.- Representación gráfica de la corrida No. 59; T=190°C. Método Kezdy-Swinbourne.

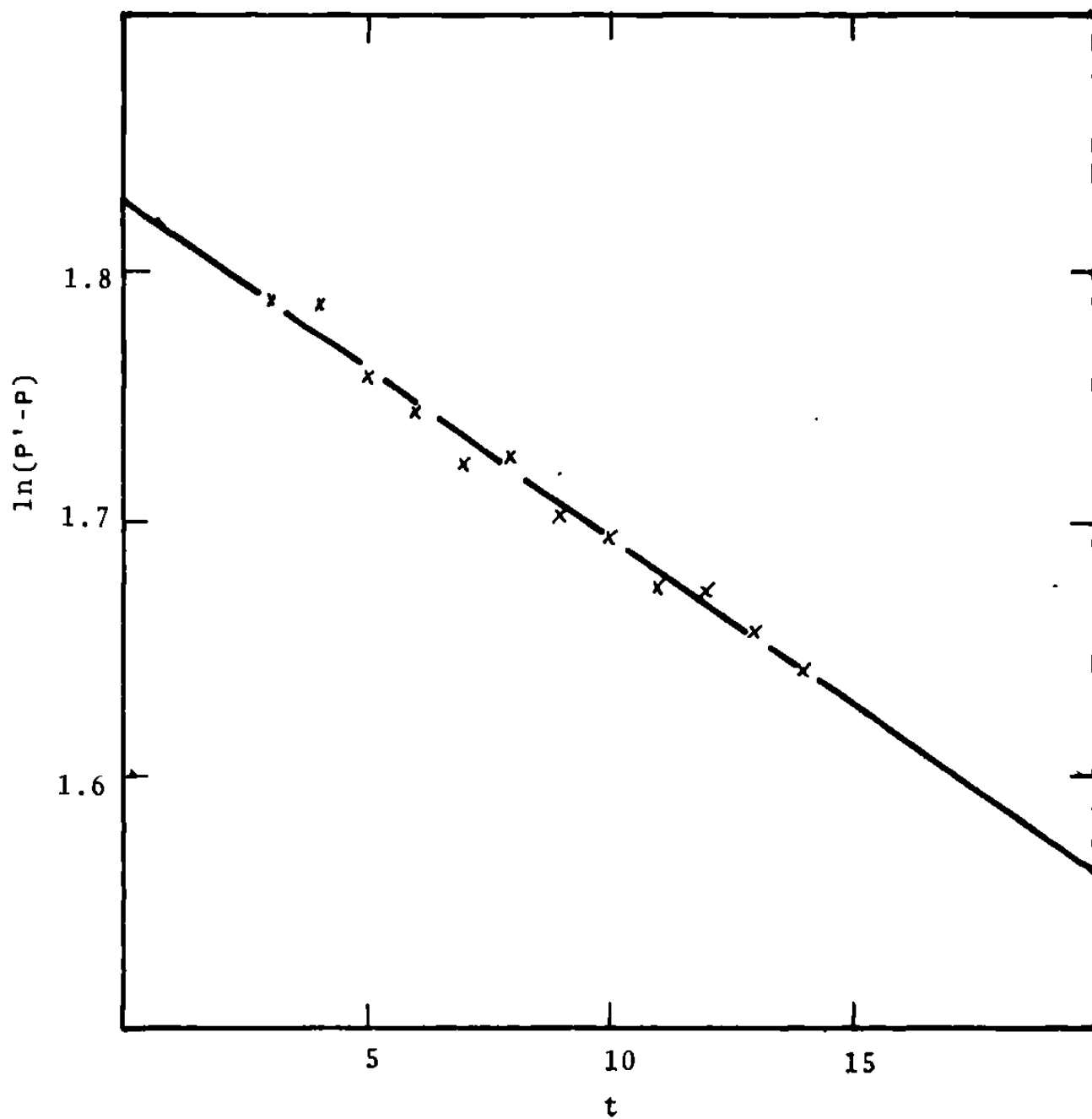


Fig. 3.5.- Representación gráfica de la
 corrida No. 59; T=190°C.
 Método Guggenheim.

TABLA 3.III.- Datos cinéticos de la corrida 56,
a la temperatura de 190°C.

t (min.)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
3	12.40	19.80	2.001
5	12.76	20.00	1.979
7	13.00	20.14	1.965
9	13.26	20.40	1.965
11	13.60	20.56	1.940
13	13.90	20.68	1.929
15	14.12	20.84	1.905
17	14.40	21.12	1.905
19	14.72	21.24	1.875
21	14.88	21.50	1.890
23	15.20	21.60	1.856
25	15.44	21.81	1.852
27	15.63	22.00	1.851
Δ = 50 min.			
$k_1 = 1.080 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 1.064 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = - 0.985		C.C. = 0.998	
$P_{\infty} = 2.8P_0$			

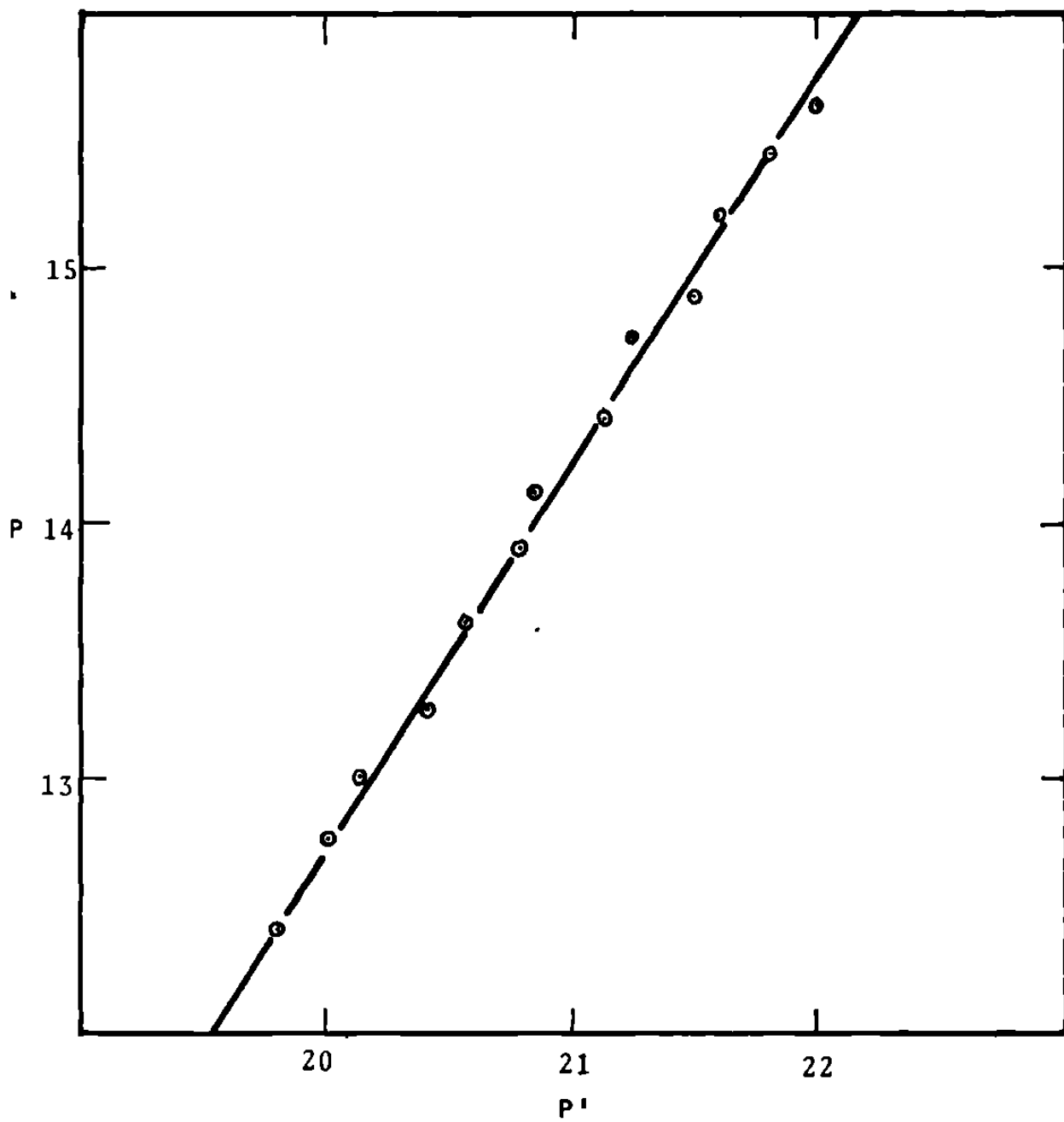


Fig. 3.6.- Representación gráfica de la
 corrida No. 56; T=190°C
 Método Kezdy-Swinbourne.

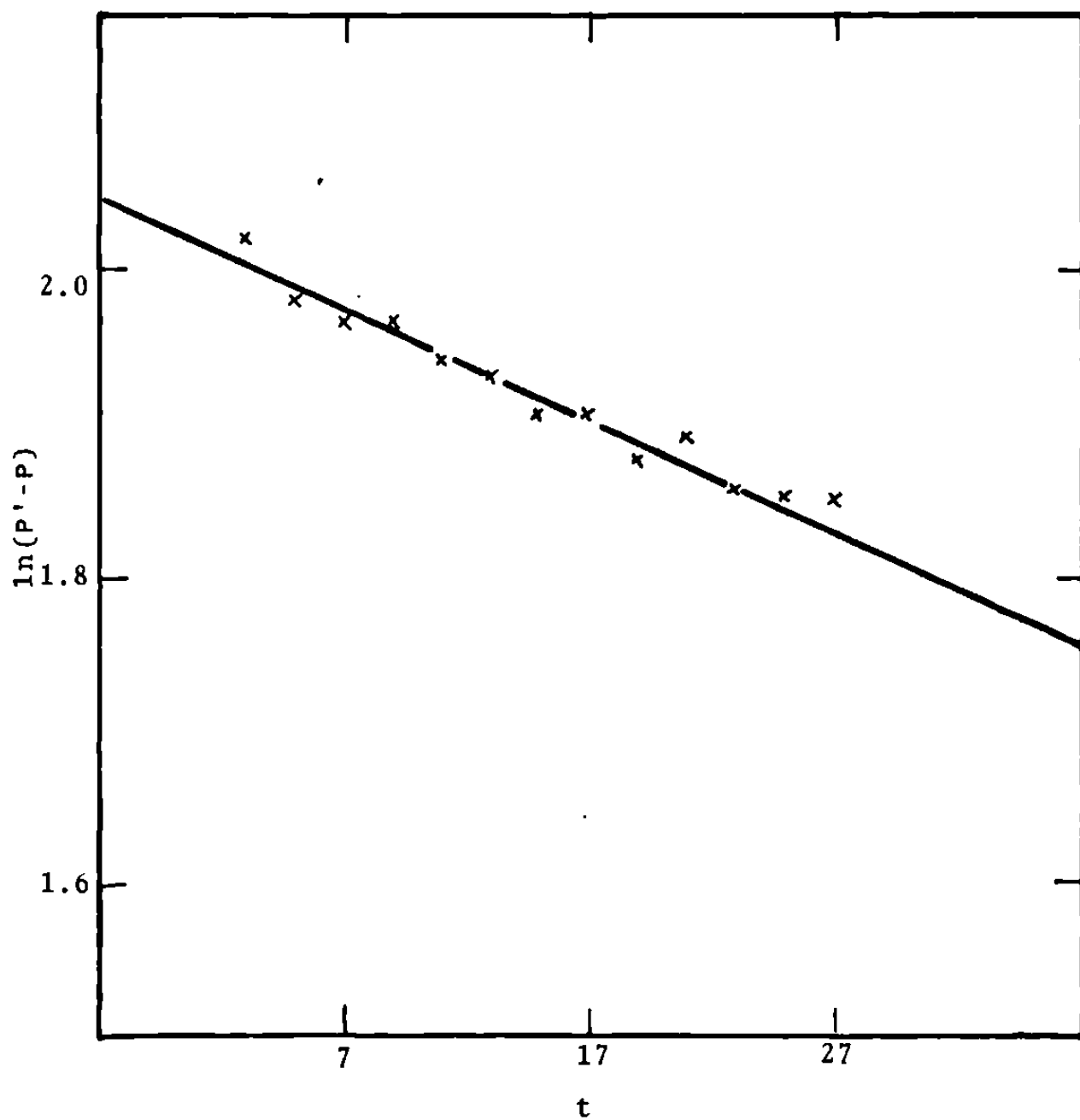


Fig. 3.7.- Representación gráfica de la
 corrida No. 56; $T=190^{\circ}\text{C}$.
 Método Guggenheim.

TABLA 3.II.- Datos cinéticos de la corrida 58,
a la temperatura de 190°C.

t (min)	P (torr)	P' (torr)	ln(P'-P)
3	11.96	18.97	1.947
5	12.15	19.20	1.953
7	12.45	19.43	1.943
9	12.77	19.55	1.914
11	12.96	19.80	1.923
13	13.20	19.90	1.902
15	13.50	20.10	1.887
17	13.80	20.22	1.850
19	14.04	20.40	1.850
21	14.27	20.63	1.829
23	14.51	20.74	1.819
25	14.78	20.95	1.802
Δ = 50 min.			
$k_1 = 1.087 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 1.110 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = - 0.987		C.C. = 0.998	
$P_{\infty} = 2.8980$			

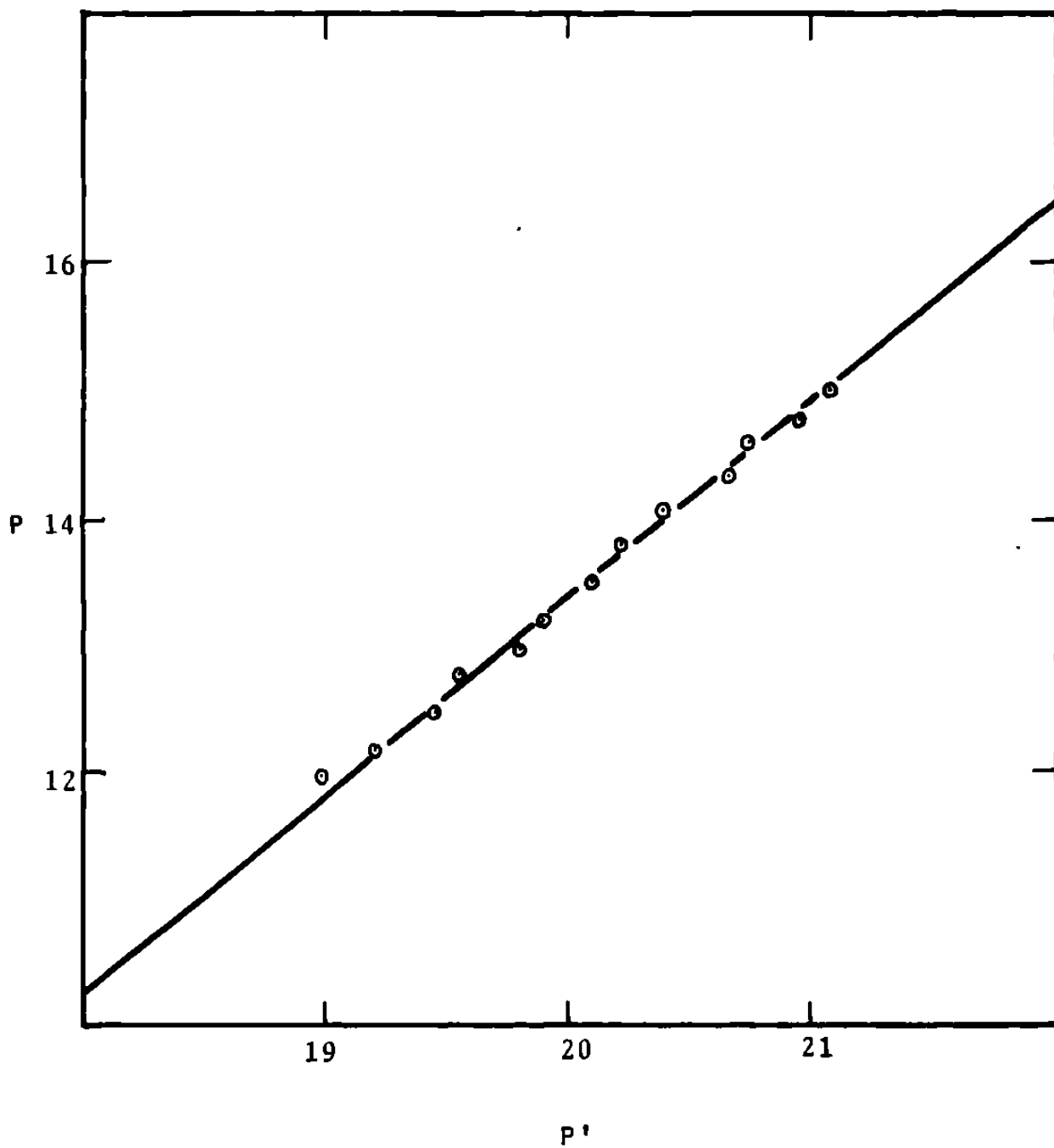


Fig. 3.8.- Representación gráfica de la
 corrida No. 58; $T=190^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swinbourne.

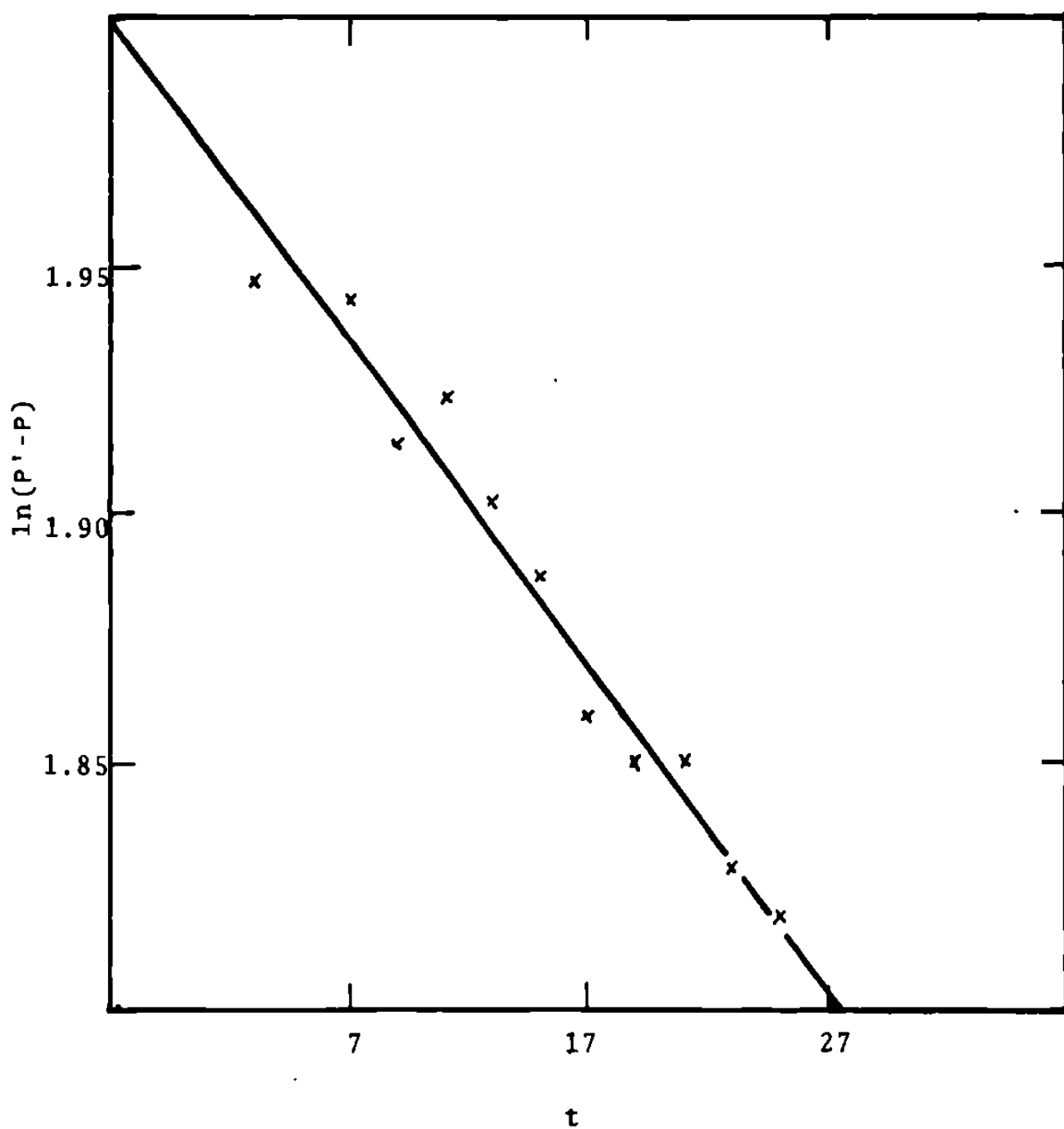


Fig. 3.9.- Representación gráfica de la corrida No. 58; $T=190^{\circ}\text{C}$. Método Guggenheim.

TABLA 3.IV.- Datos cinéticos de la corrida 70,
a la temperatura de 200°C.

t (min.)	P (torr)	P' (torr)	ln(P'-P)
3	10.55	16.11	1.716
4	10.88	16.25	1.681
5	11.11	16.46	1.677
6	11.38	16.63	1.658.
7	11.70	16.76	1.621
8	11.95	16.90	1.599
9	12.23	17.02	1.567
10	12.45	17.21	1.560
11	12.70	17.31	1.528
12	12.88	17.50	1.530
13	13.11	17.61	1.504
14	13.33	17.75	1.486
15	13.55	17.86	1.461
Δ= 25 min.			
$k_1 = 3.528 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 3.482 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = 0.998		C.C. = - 0.994	
		$P_\infty = 2.45P_0$	

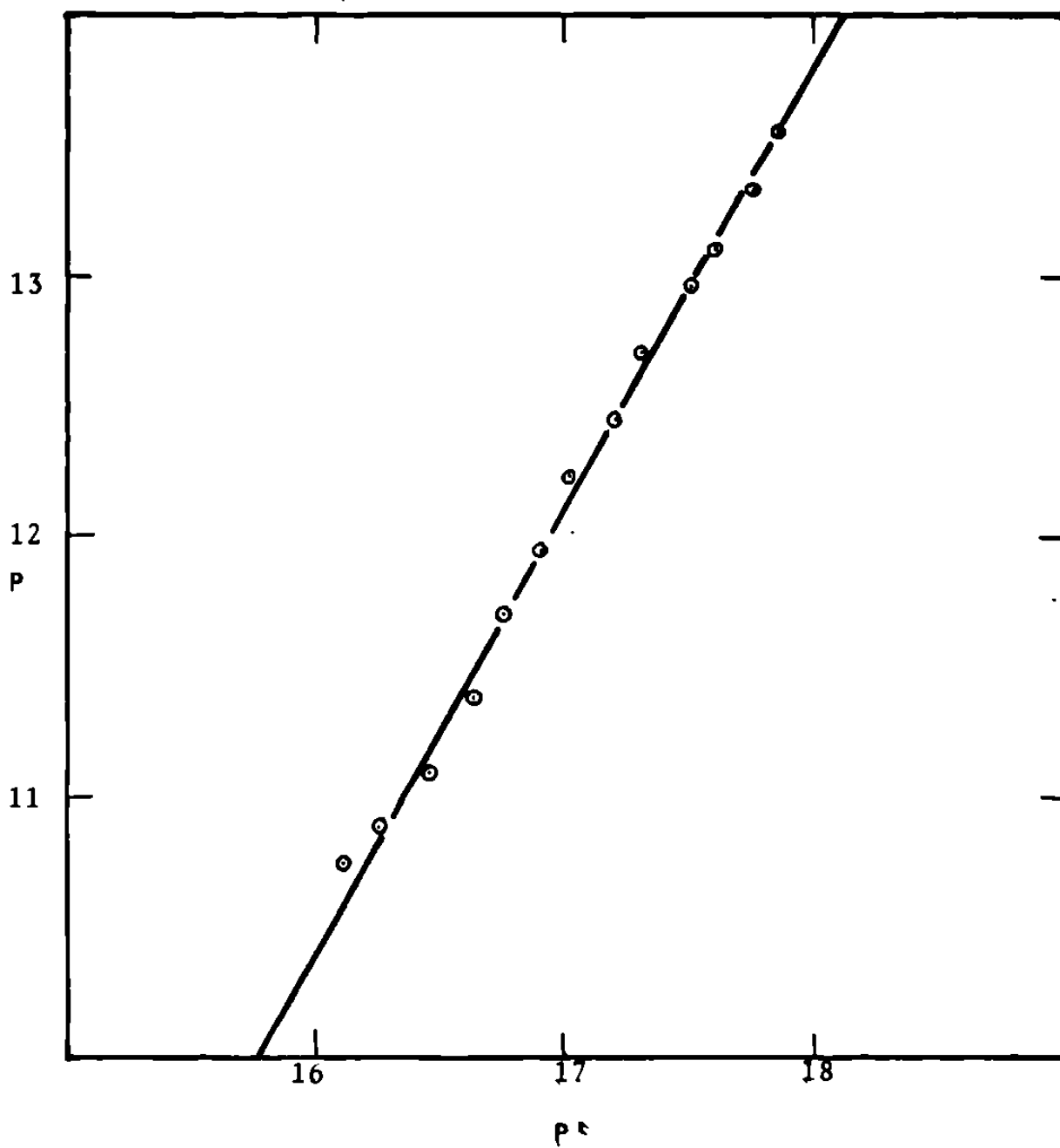


Fig. 3.10.- Representación gráfica de la
 corrida No. 70; T=200°C.
 Método Kezdy-Swinbourne.

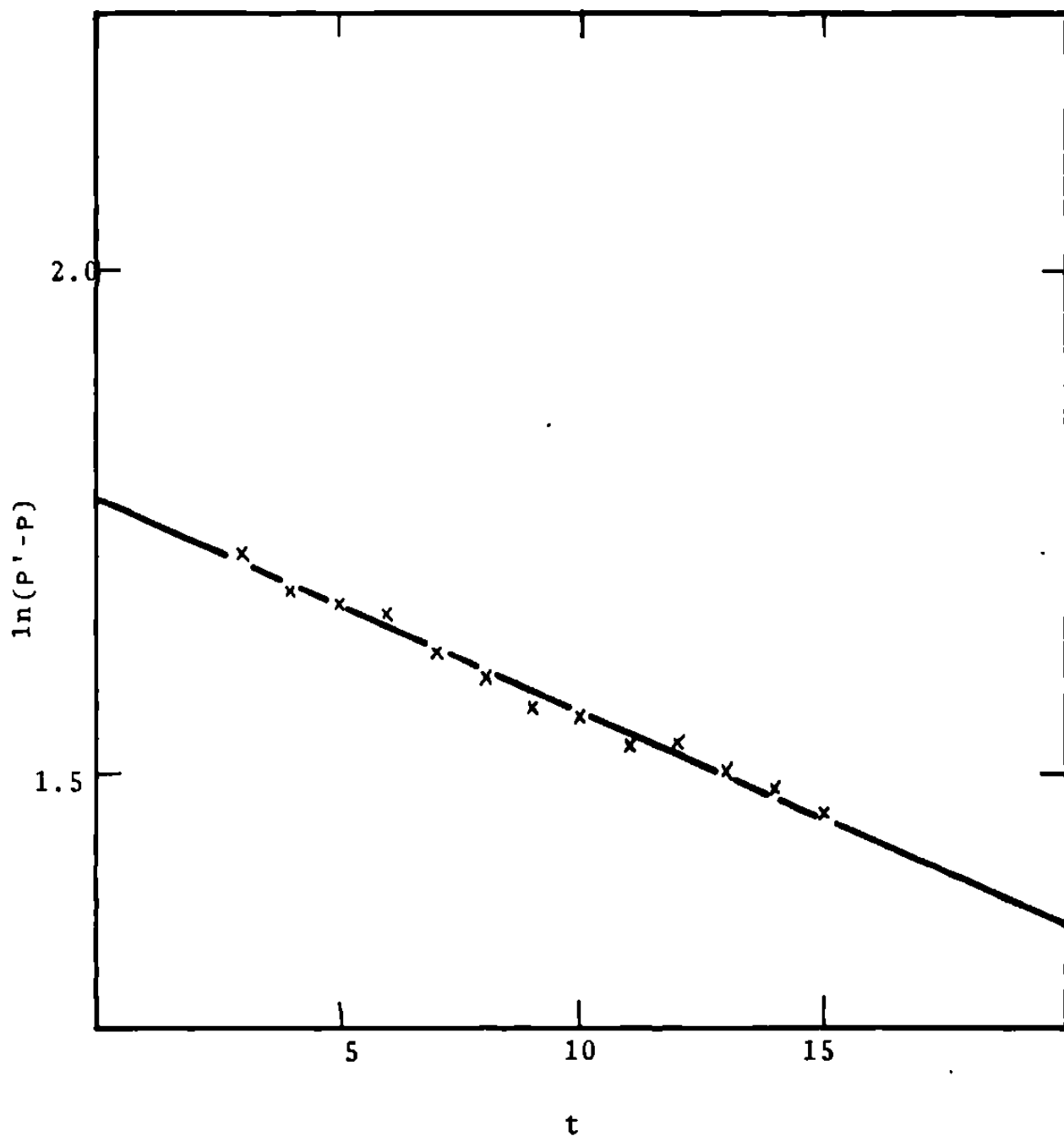


Fig. 3.11.- Representación gráfica de la
corrida No. 70; $T=200^{\circ}\text{C}$.
Método Guggenheim.

TABLA 3.V.- Datos cinéticos de la corrida 69,
a la temperatura de 200°C.

t (min)	P(torr)	P'(torr)	ln(p'-p)
3	12.28	18.69	1.858
4	12.63	18.88	1.833
5	12.98	19.04	1.802
6	13.25	19.24	1.790
7	13.50	19.41	1.777
8	13.81	19.56	1.749
9	14.20	19.75	1.714
10	14.46	19.94	1.701
11	14.75	20.08	1.673
12	15.00	20.25	1.658
13	15.25	20.38	1.625
14	15.50	20.55	1.619
15	15.75	20.73	1.605
Δ= 25 min.			
$k_1 = 3.569 \times 10^{-4}$		$k_2 = 3.597 \times 10^{-4}$	
C.C. = -0.997		C.C. = 0.998	
		$p_{\infty} = 2.44P_0$	

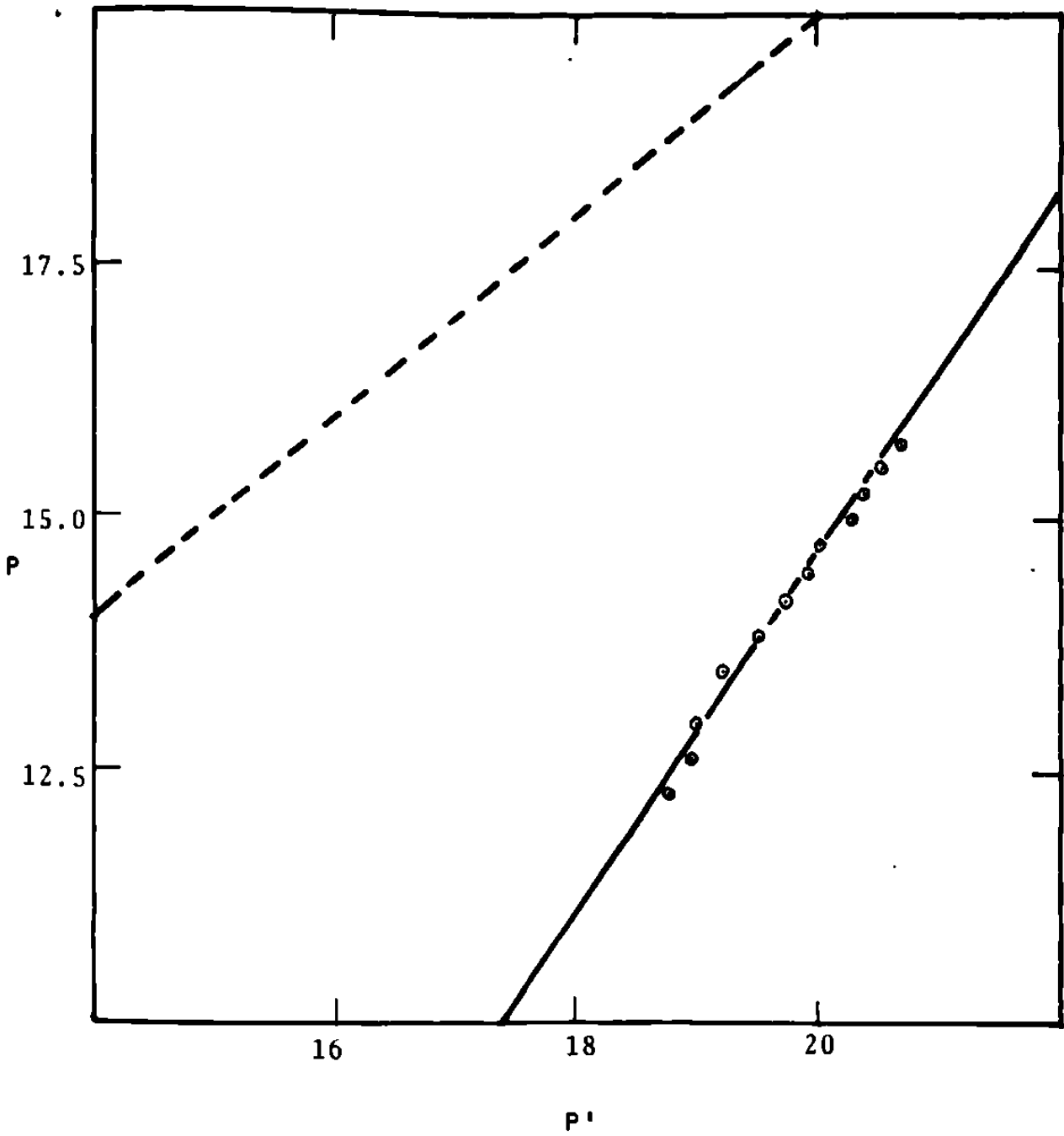


Fig. 3.12.- Representación gráfica de la
 corrida No. 69; $T=200^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swinbourne.

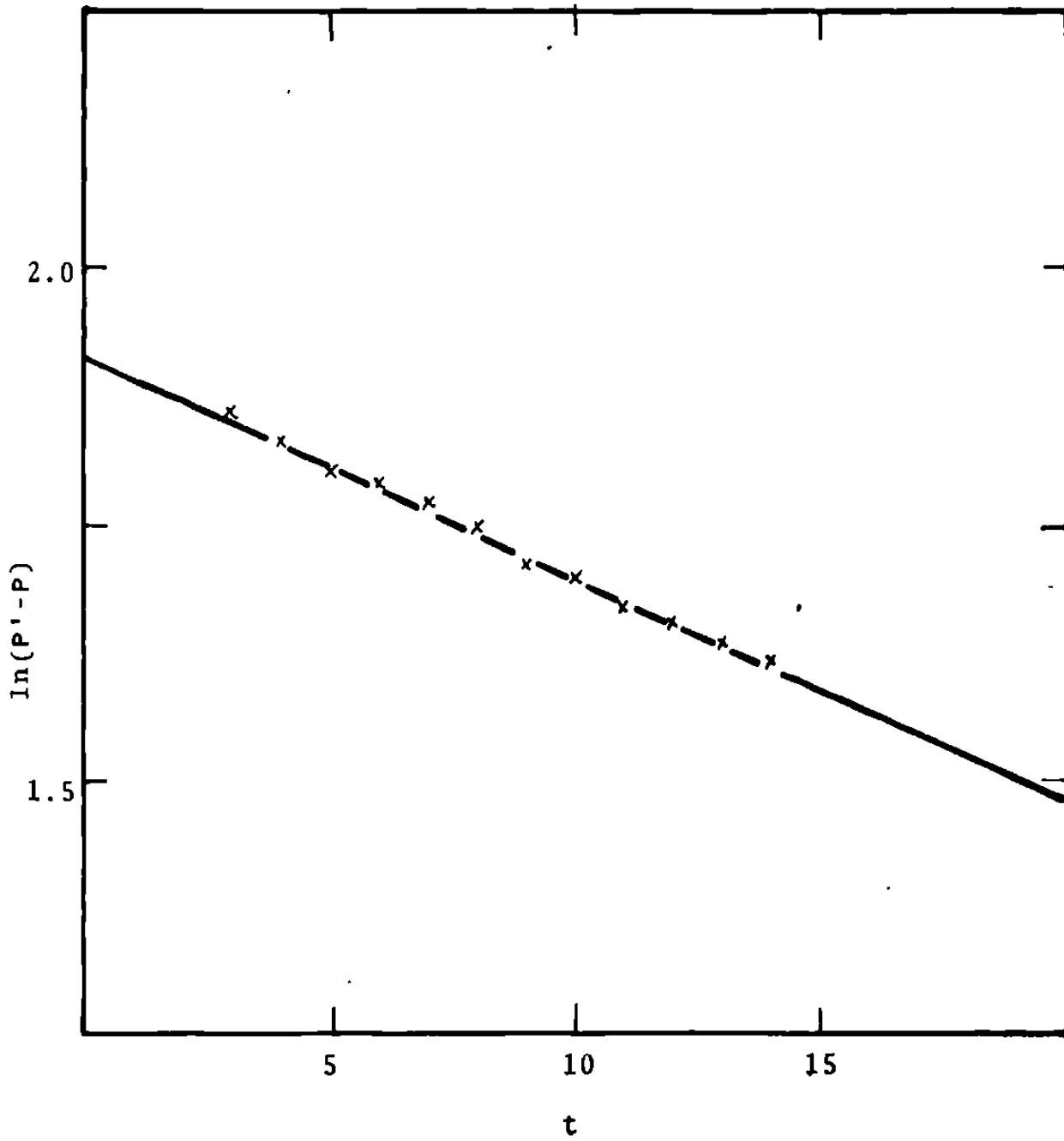


Fig. 3.13.- Representación gráfica de la
corrida No. 69; T=200°C.
Método Guggenheim.

TABLA 3.VI.- Datos cinéticos de la corrida 52,
a la temperatura de 200°C.

t (min)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
3	11.56	17.60	1.798
4	11.86	17.80	1.782
5	12.11	17.98	1.769
6	12.40	18.08	1.737
7	12.72	18.30	1.719
8	12.96	18.45	1.703
9	13.20	18.60	1.686
10	13.56	18.79	1.654
11	13.80	18.91	1.631
12	14.01	19.12	1.631
13	14.32	19.25	1.595
14	14.51	19.39	1.585
15	14.80	19.59	1.567
Δ= 25 min.			
$k_1 = 3.309 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 3.360 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = -0.997		C.C. = 0.999	
$P_\infty = 2.52 P_0$			

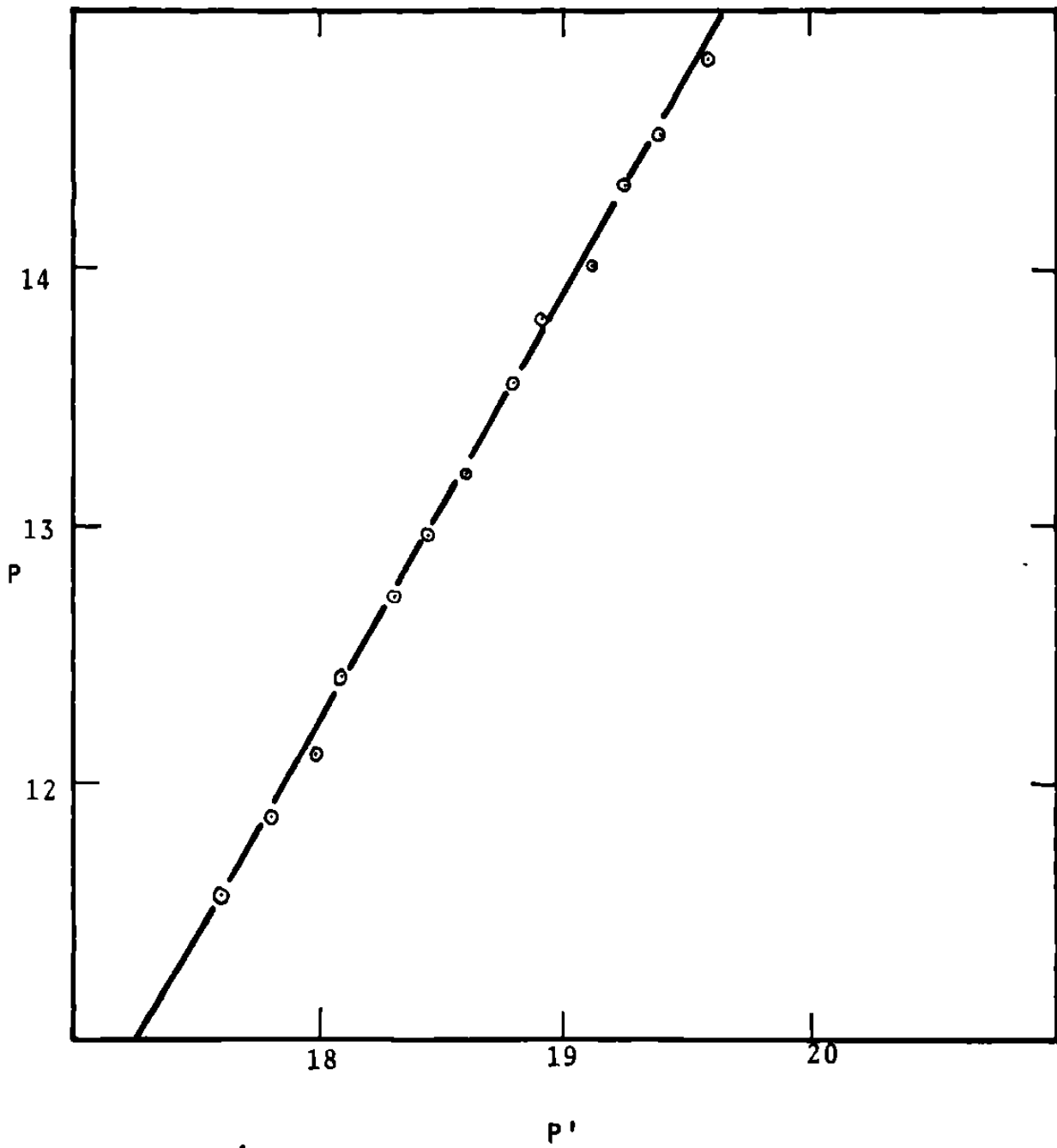


Fig. 3.14.- Representación gráfica de la
 corrida No. 52; $T=200^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swinbourne.

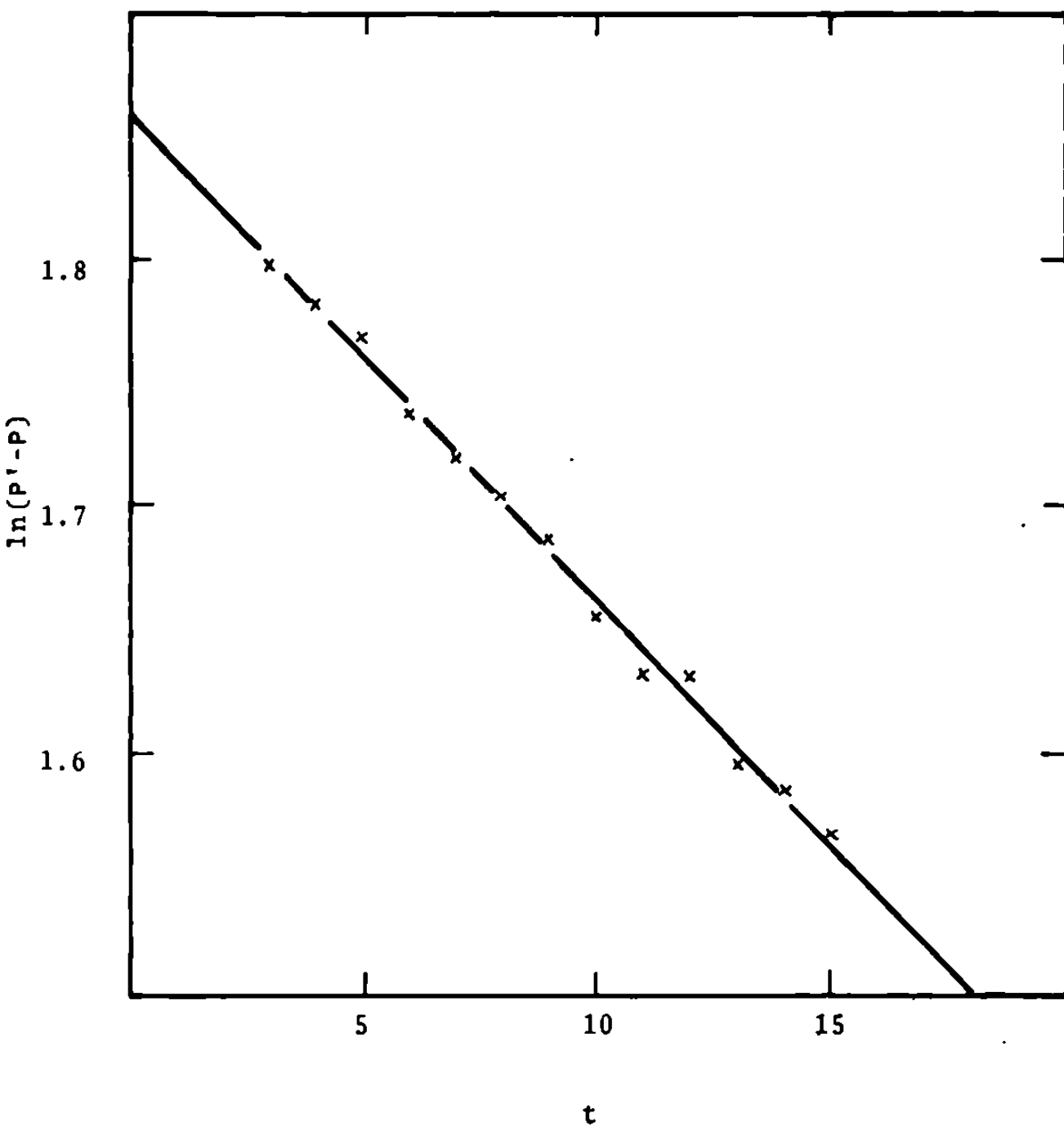


Fig. 3.15.- Representación gráfica de la
corrida No. 52; T=200°C.
Método Guggenheim.

TABLA 3.VII .- Datos cinéticos de la corrida 9,
a la temperatura de 210°C.

t (min)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
2	16.38	26.68	2.332
3	17.36	27.05	2.271
4	18.17	27.31	2.213
5	19.0	27.59	2.157
6	19.72	27.83	2.093
7	20.44	28.08	2.033
8	21.13	28.39	1.982
9	21.77	28.60	1.951
10	27.42	28.82	1.856
11	22.95	28.98	1.797
12	23.37	29.18	1.760
13	23.86	29.39	1.710
14	24.36	29.56	1.649
15	24.85	29.75	1.589
$\Delta = 18 \text{ min.}$			
$k_1 = 9.465 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 9.457 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. ≈ 0.999		C.C. = 0.999	
		$p_\infty = 2.29 p_0$	

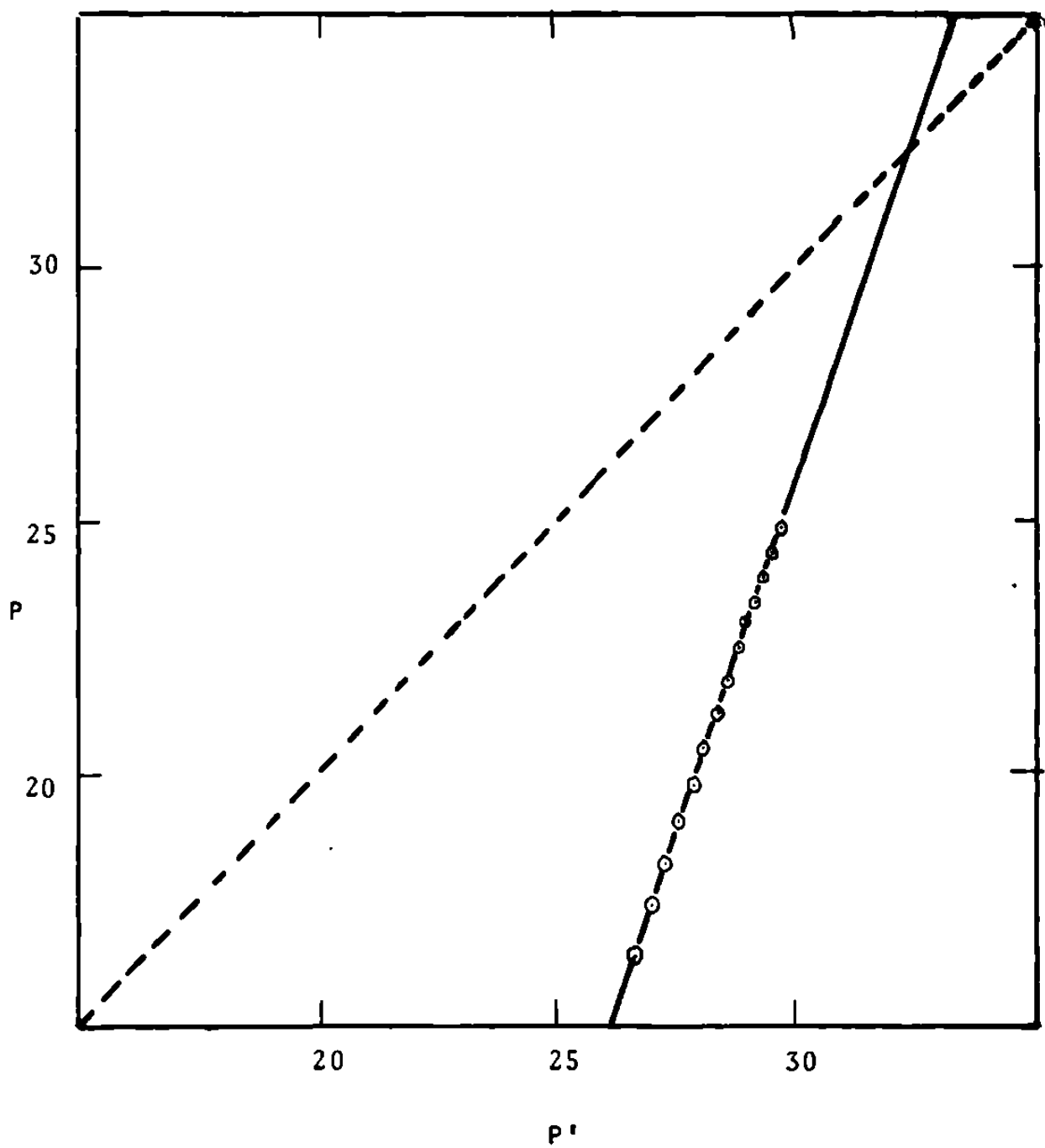


Fig. 3.16.- Representación gráfica de la
 corrida No. 9; $T=210^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swinbourne.

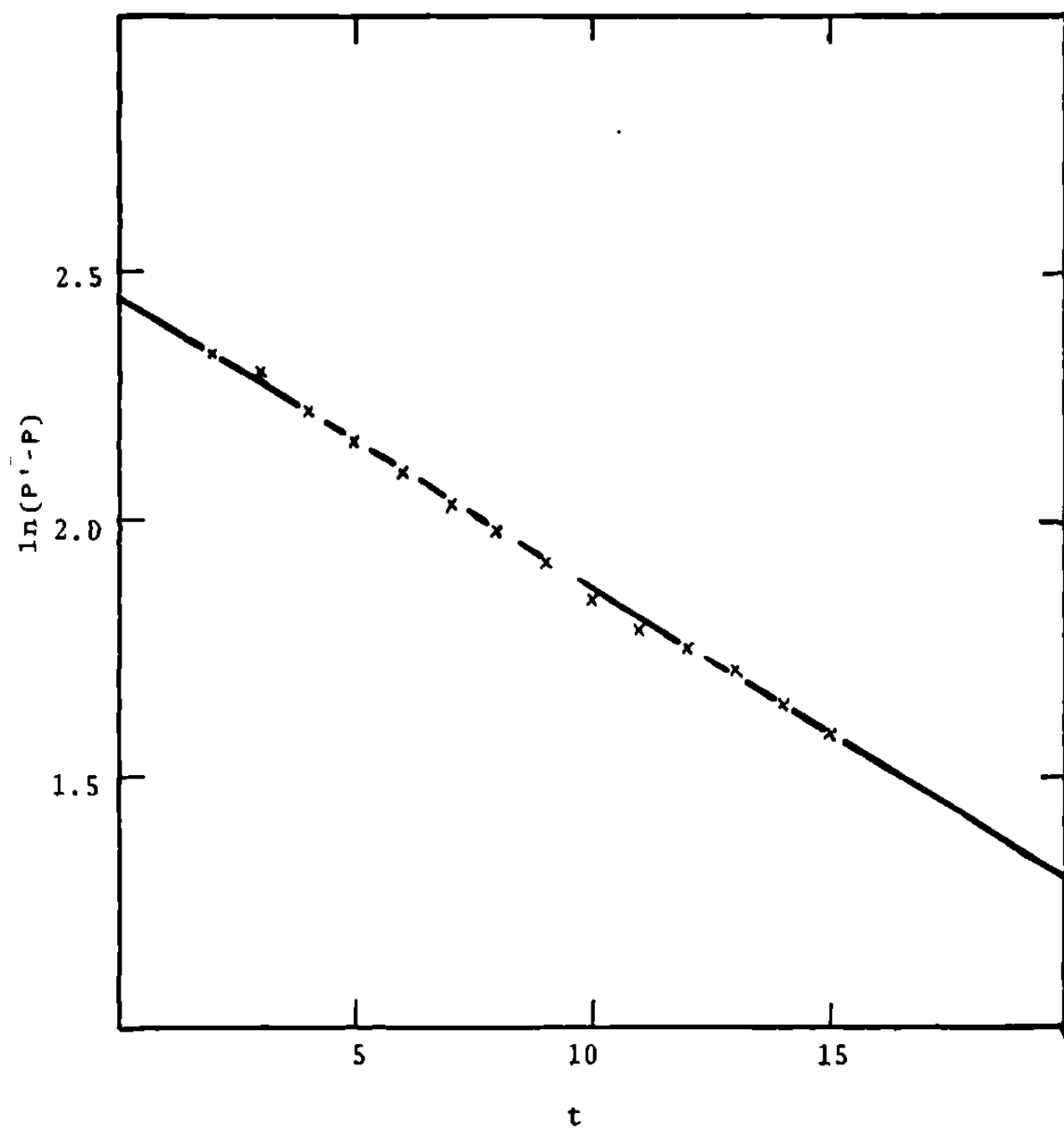


Fig. 3.17.- Representación gráfica de la
 corrida No. 9; $T=210^{\circ}\text{C}$
 Método Guggenheim.

TABLA 3.VIII.- Datos cinéticos de la corrida 11,
a la temperatura de 210°C.

t (min)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
2	12.26	20.19	2.071
3	13.02	20.47	2.008
4	13.66	20.72	1.954
5	14.34	20.96	1.890
6	14.70	21.17	1.836
7	15.37	21.39	1.595
8	15.88	21.59	1.742
9	16.44	21.78	1.675
10	16.88	21.87	1.607
11	17.33	22.04	1.550
12	17.72	22.14	- - -
13	18.09	22.37	1.486
14	18.42	22.48	1.454
15	18.73	22.64	1.364
Δ= 18 min.			
$k_1 = 9.602 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 9.256 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = -0.999		C.C. = 0.999	
		$P_{\infty} = 2.28 P_0$	

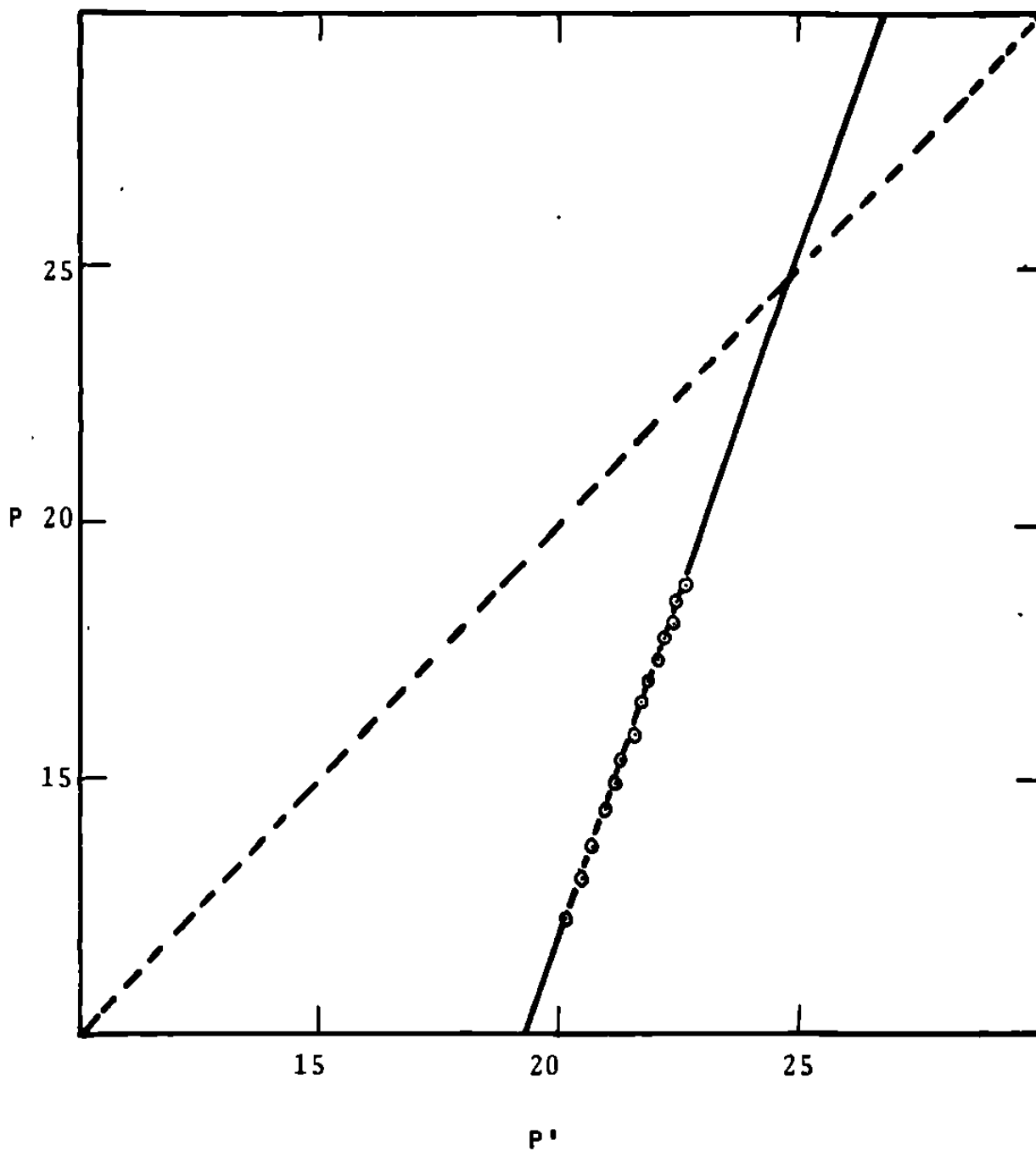


Fig. 3.18.- Representación gráfica de la
 corrida No. 11; $T=210^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swinbourne.

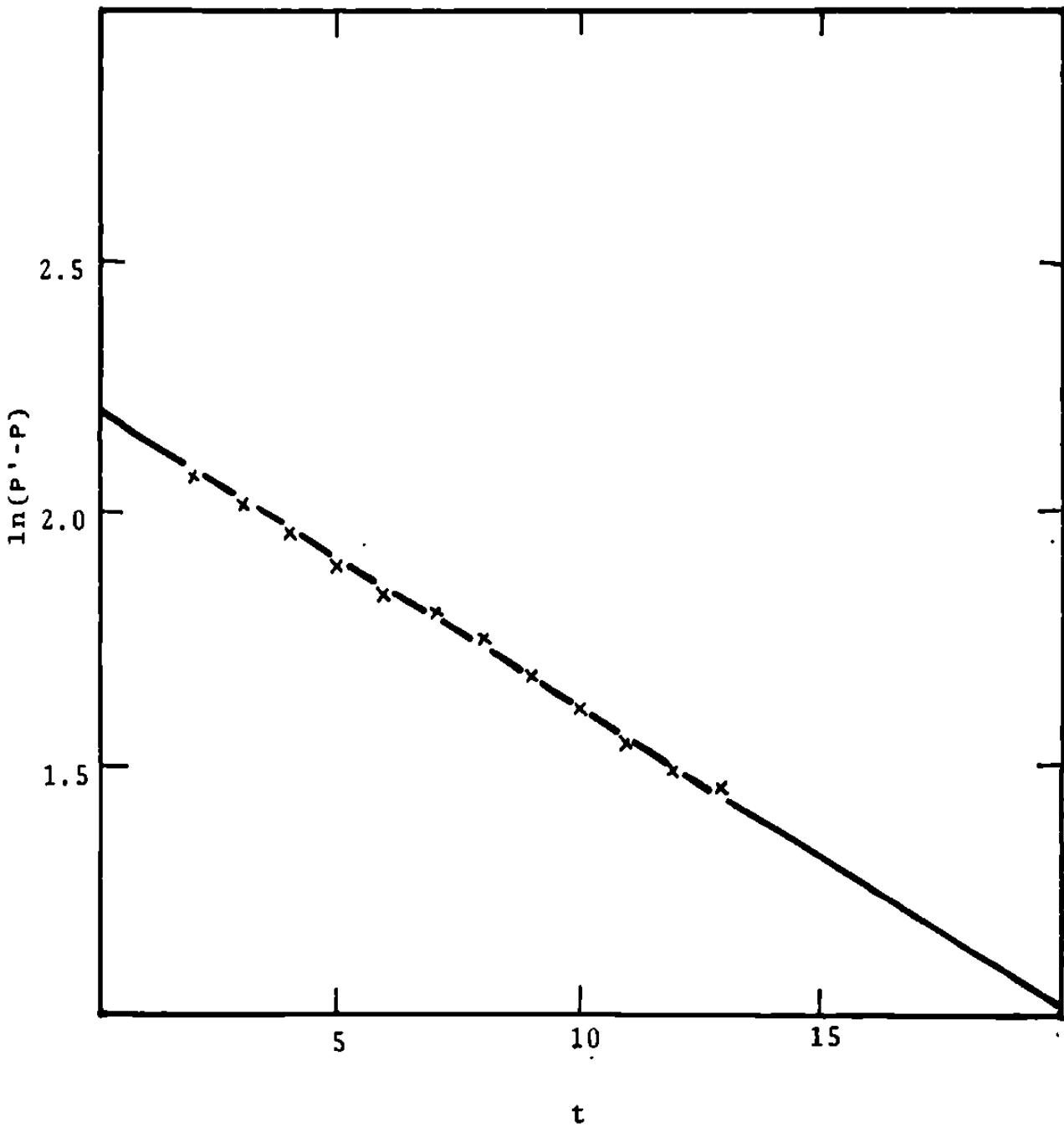


Fig. 3.19.- Representación gráfica de la
 corrida No. 11; T=210°C.
 Método Guggenheim.

RABLA 3.IX.- Datos cinéticos de la corrida 27,
a la temperatura de 210°C.

t (min)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
2	7.74	12.69	1.399
3	8.16	12.90	1.556
4	8.55	13.08	1.511
5	8.97	13.20	1.442
6	9.36	13.28	1.366
7	9.69	13.38	1.306
8	10.02	13.54	1.258
9	10.29	13.73	1.235
10	10.59	13.80	1.166
11	10.90	13.87	1.089
12	11.16	13.94	1.022
13	11.40	14.07	0.982
14	11.64	14.17	0.928
15	11.85	14.33	0.908
Δ = 18 min.			
$k_1 = 9.310 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 9.034 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = -0.998		C.C. = 0.996	
		$P_{\infty} = 2.27 P_0$	

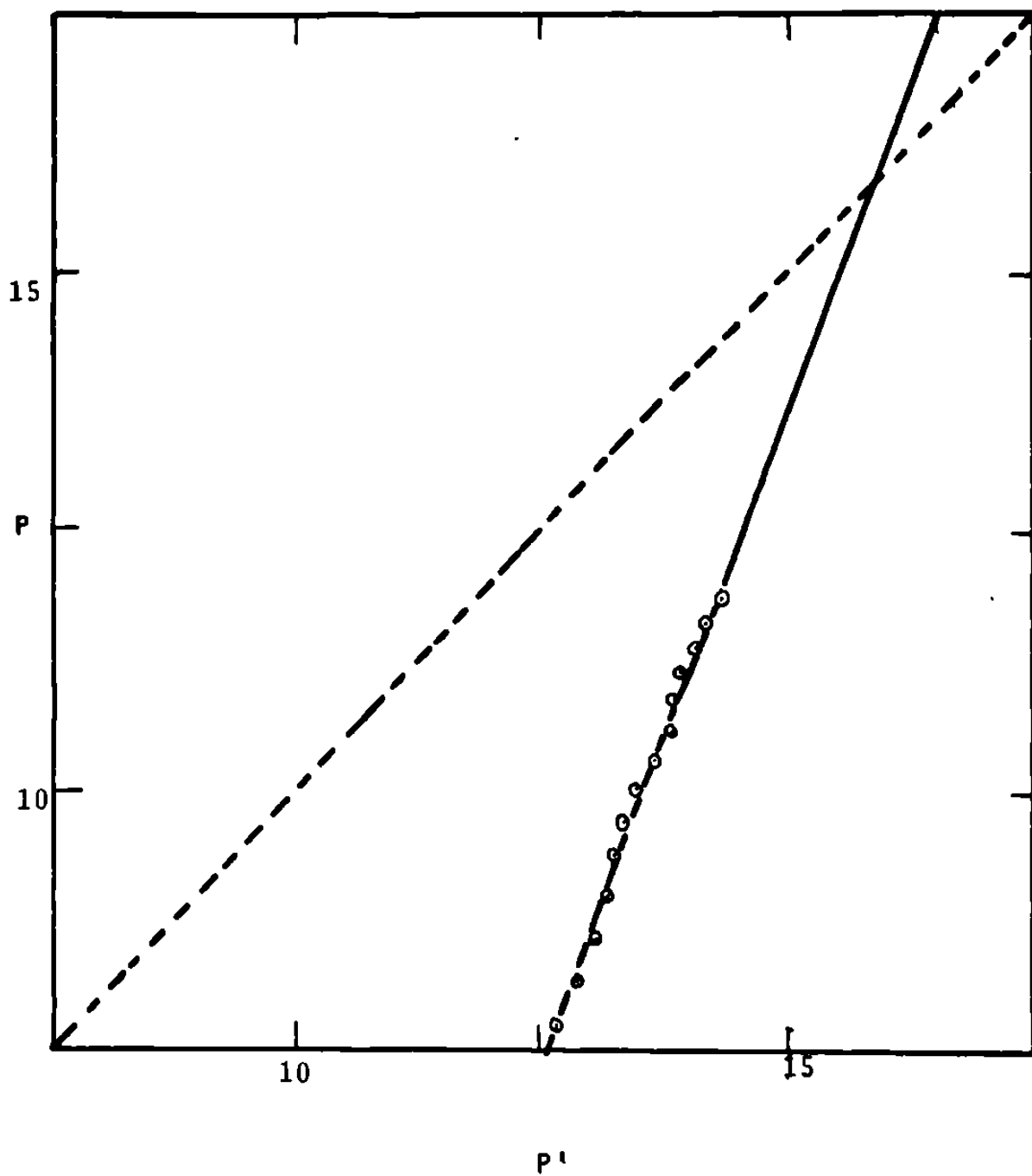


Fig. 3.20.- Representación gráfica de la
 corrida No. 27; $T=210^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swinbourne.

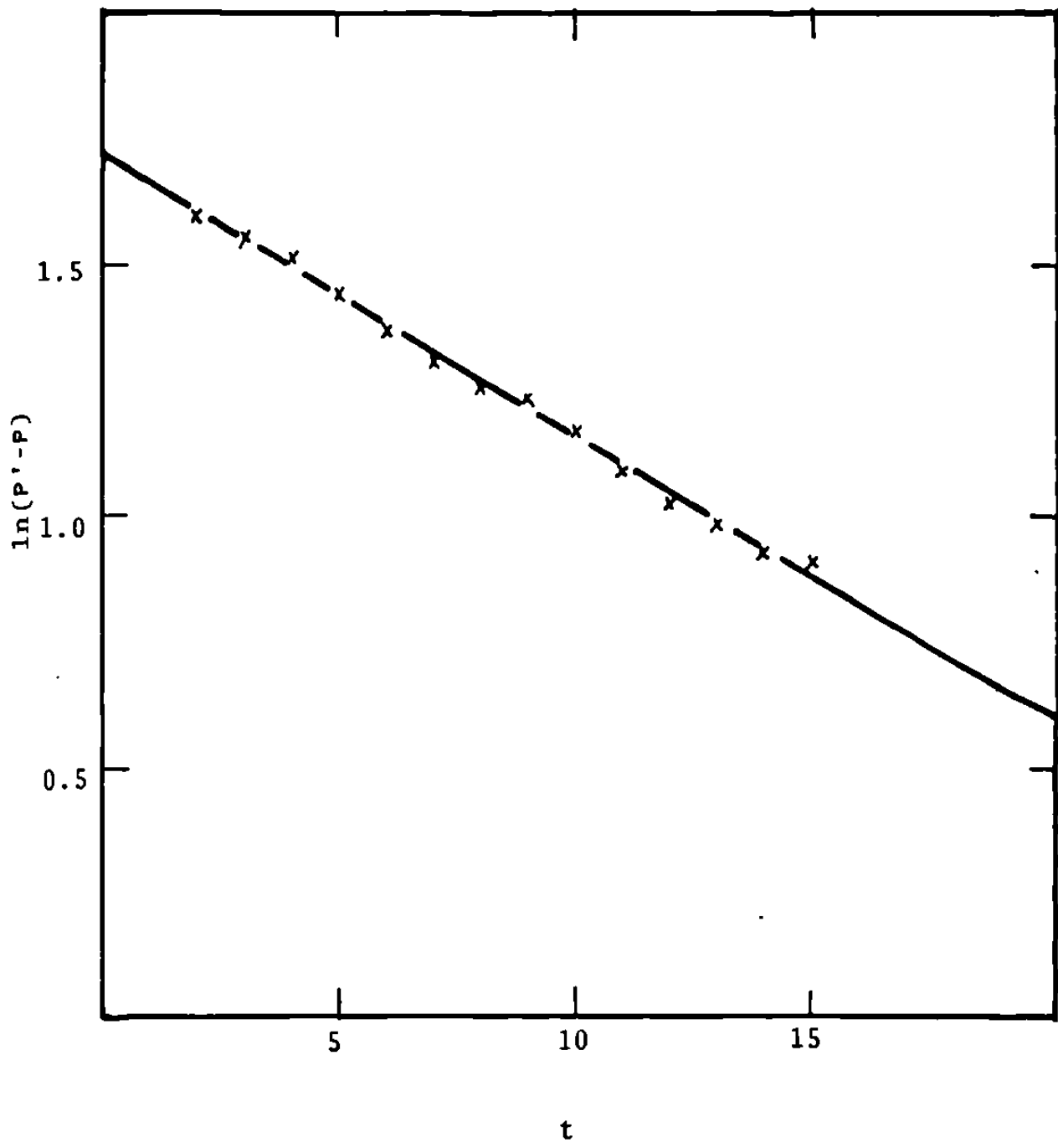
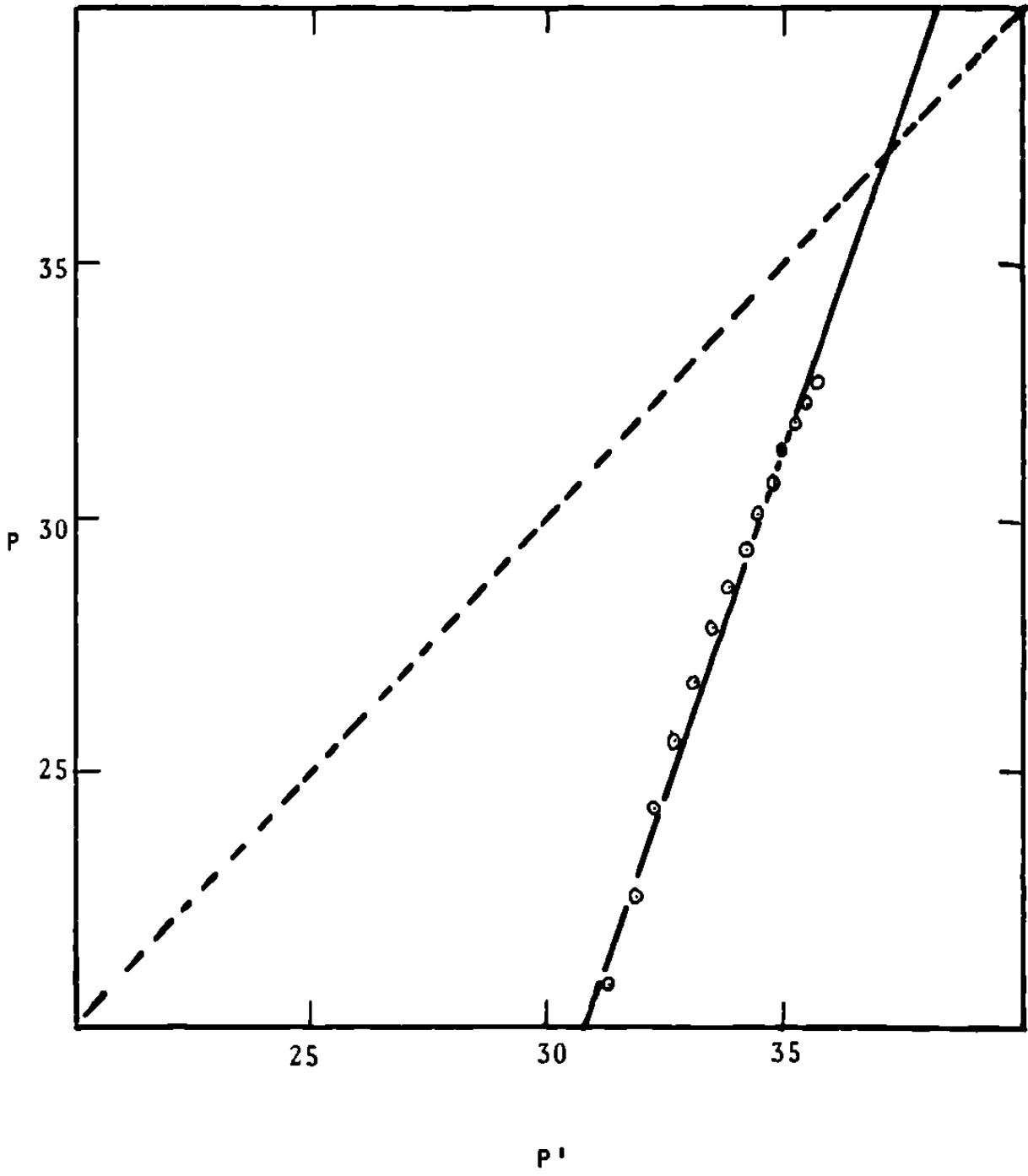


Fig. 3.21.- Representación gráfica de la
 corrida No. 27; T=210°C.
 Método Guggenheim.

TABLA 3.X.- Datos cinéticos de la corrida 13,
a la temperatura de 220°C.

t (min.)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
2	20.85	31.29	2.346
3	22.55	31.84	2.229
4	24.23	32.26	2.083
5	25.54	32.68	1.966
6	26.75	33.07	1.844
7	27.83	33.41	1.720
8	28.62	33.78	1.641
9	29.40	34.19	1.567
10	30.11	34.44	1.406
11	30.77	34.74	1.379
12	31.29	34.97	1.303
13	31.84	35.22	1.218
14	32.26	35.50	1.176
15	32.68	35.70	1.105
Δ= 10 min.			
$k_1 = 1.593 \times 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 1.620 \times 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = -0.991		C.C. = 0.994	
$P_\infty = 2.27P_0$			



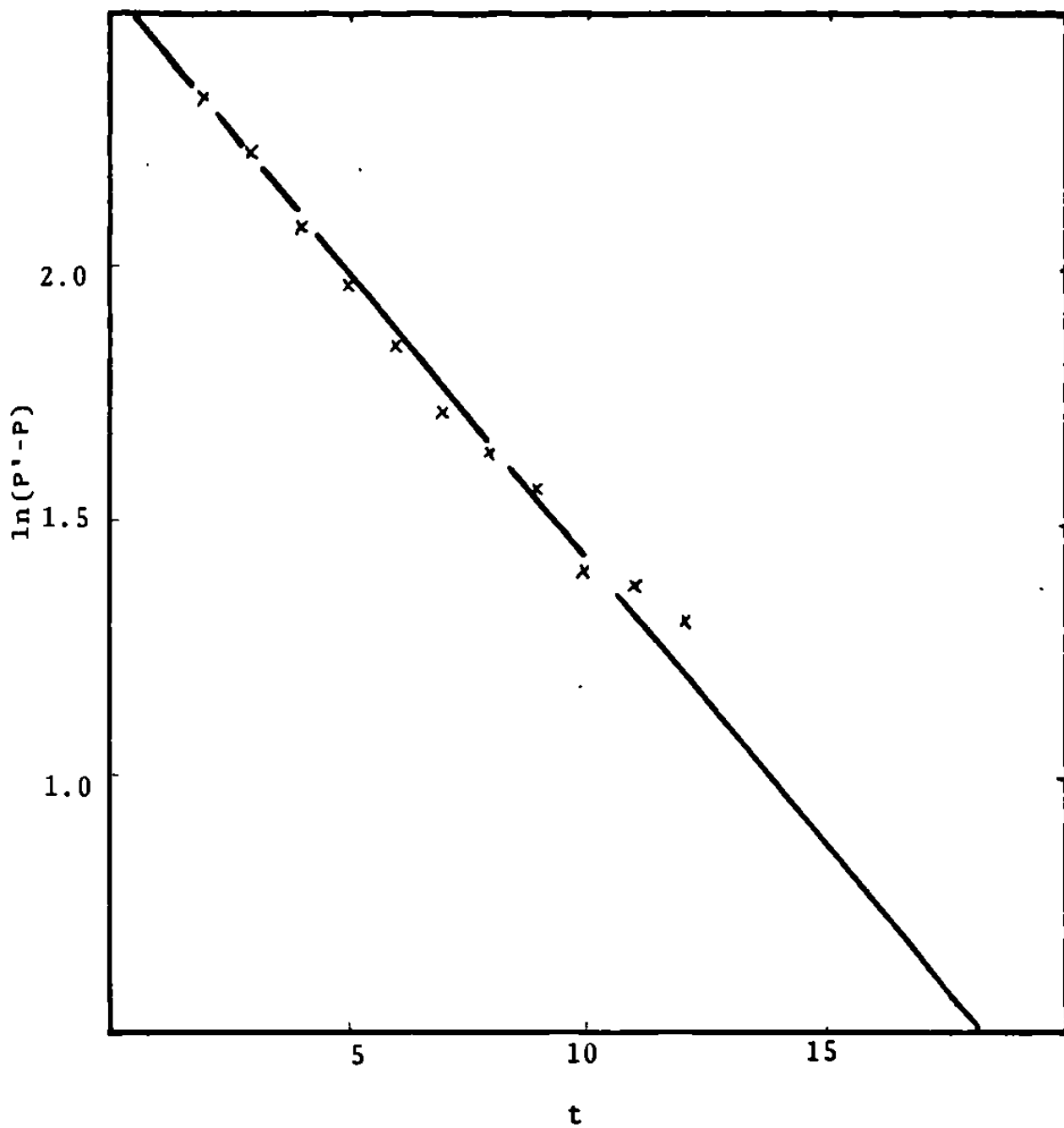


Fig. 3.23.- Representación gráfica de la
 corrida No. 13; T=220°C.
 Método Guggenheim.

TABLA 3.XI.- Datos cinéticos de la corrida 30,
a la temperatura de 220°C.

t (min.)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
2	15.12	22.44	1.991
3	16.46	22.76	1.841
4	17.54	23.08	1.712
5	18.50	23.32	1.573
6	19.34	23.60	1.449
7	20.08	23.94	1.351
8	20.66	24.17	1.256
9	21.20	24.38	1.157
10	21.67	24.60	1.075
11	22.10	24.78	0.986
12	22.44	24.88	0.892
13	22.76	25.12	0.859
14	23.08	25.23	0.765
15	23.32	25.48	0.770
$\Delta = 10 \text{ min.}$			
$k_1 = 1.589 \times 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$		$k_2 = 1.630 \times 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$	
C.C. = - 0.988		C.C. = 0.992	
$P_{\infty} = 2.22 P_0$			

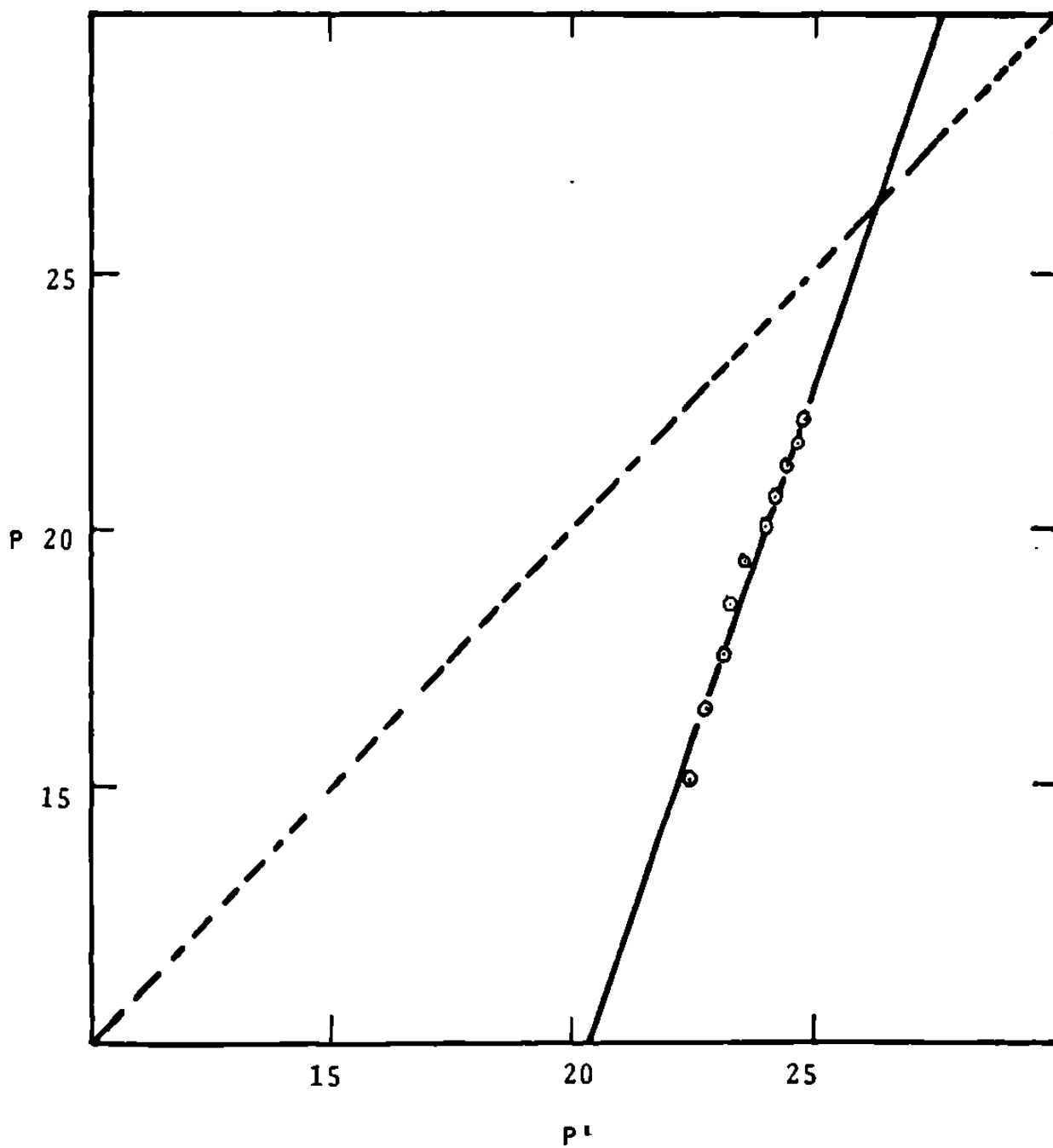


Fig. 3.24.- Representación gráfica de la
 corrida No. 30; $T=220^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swinbourne.

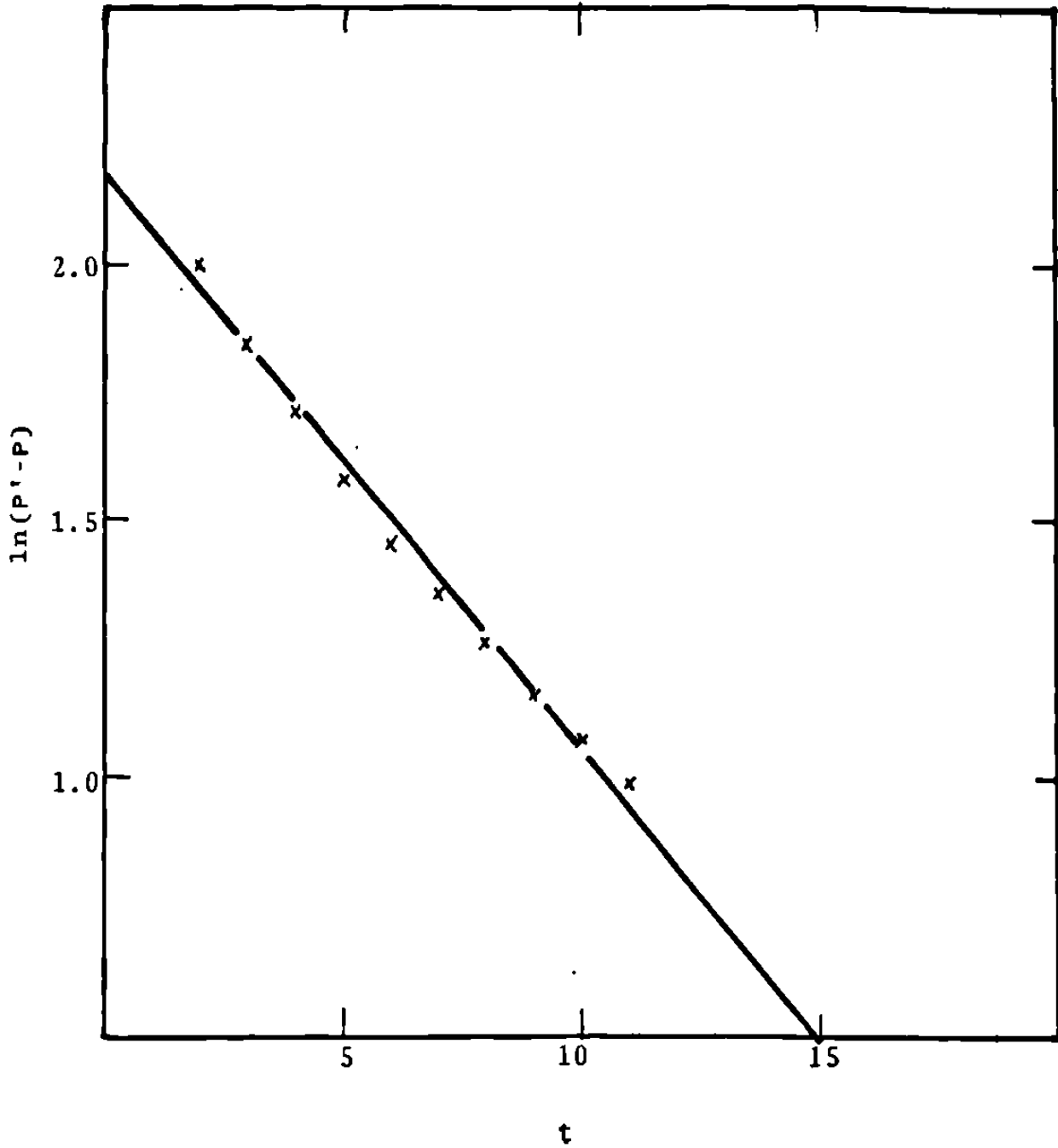


Fig. 3.25.- Representación gráfica de la
corrida No. 30; T=220°C
Método Guggenheim.

TABLA 3. XII.- Datos cinéticos de la corrida 36,
a la temperatura de 220°C.

t (min)	P(torr)	P'(torr)	ln(P'-P)
2	13.44	20.62	1.971
3	15.11	20.98	1.769
4	16.09	21.20	1.631
5	17.00	21.55	1.515
6	17.74	21.70	1.376
7	18.44	21.96	1.258
8	19.08	22.16	1.125
9	19.54	22.40	1.051
10	19.96	22.57	0.959
11	20.34	22.76	0.884
12	20.62	22.88	0.815
13	20.98	23.14	0.770
14	21.20	23.28	0.732
15	21.55	23.48	0.658

$\Delta = 10 \text{ min.}$

$k_1 = 1.796 \times 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$	$k_2 = 1.674 \times 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$
C.C. = -0.987	C.C. = 0.985
	$P_{\infty} = 2.29 P_0$

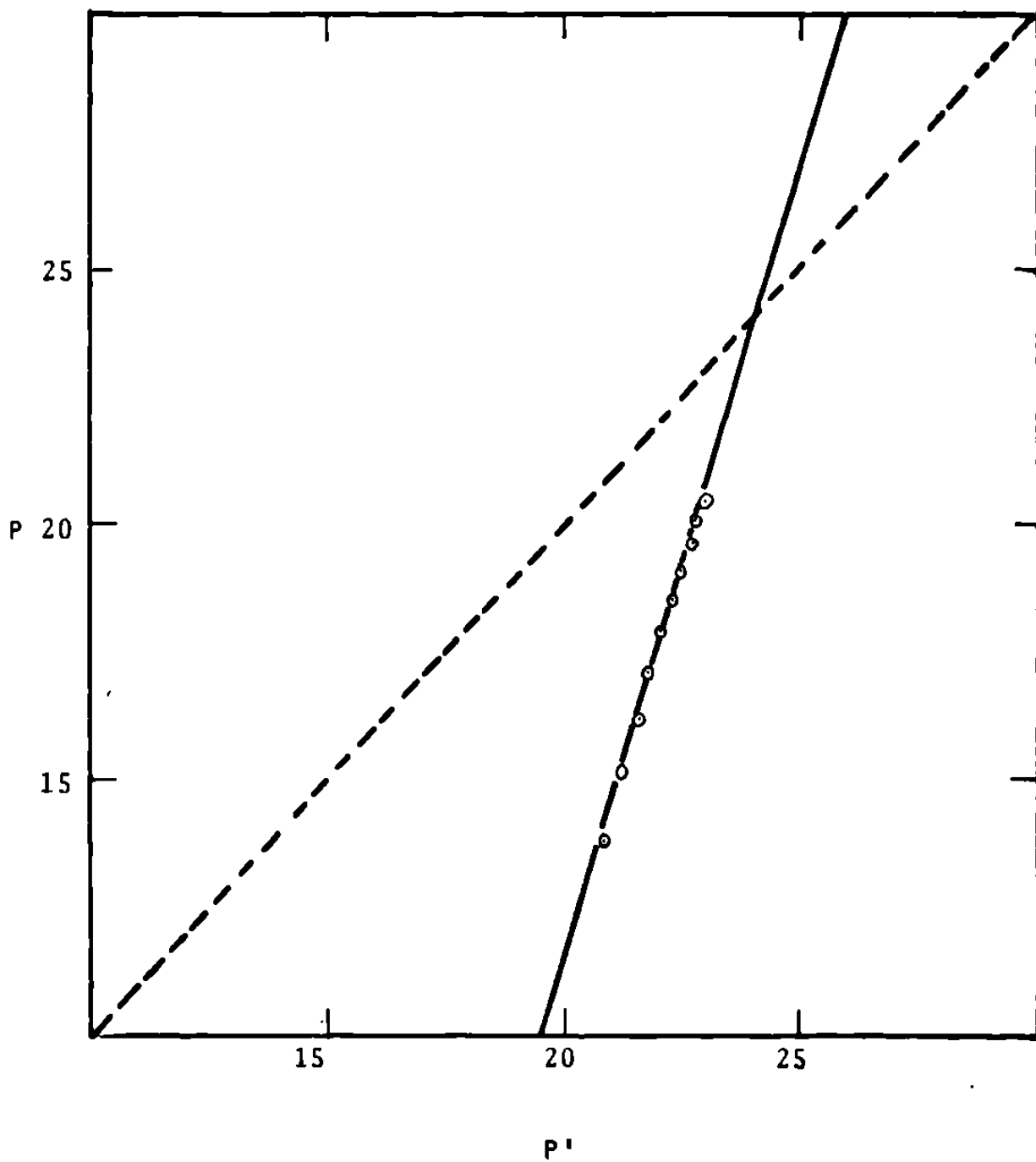


Fig. 3.26.- Representación gráfica de la
 corrida No. 36; $T=220^{\circ}\text{C}$.
 Método Kezdy-Swimbourne.

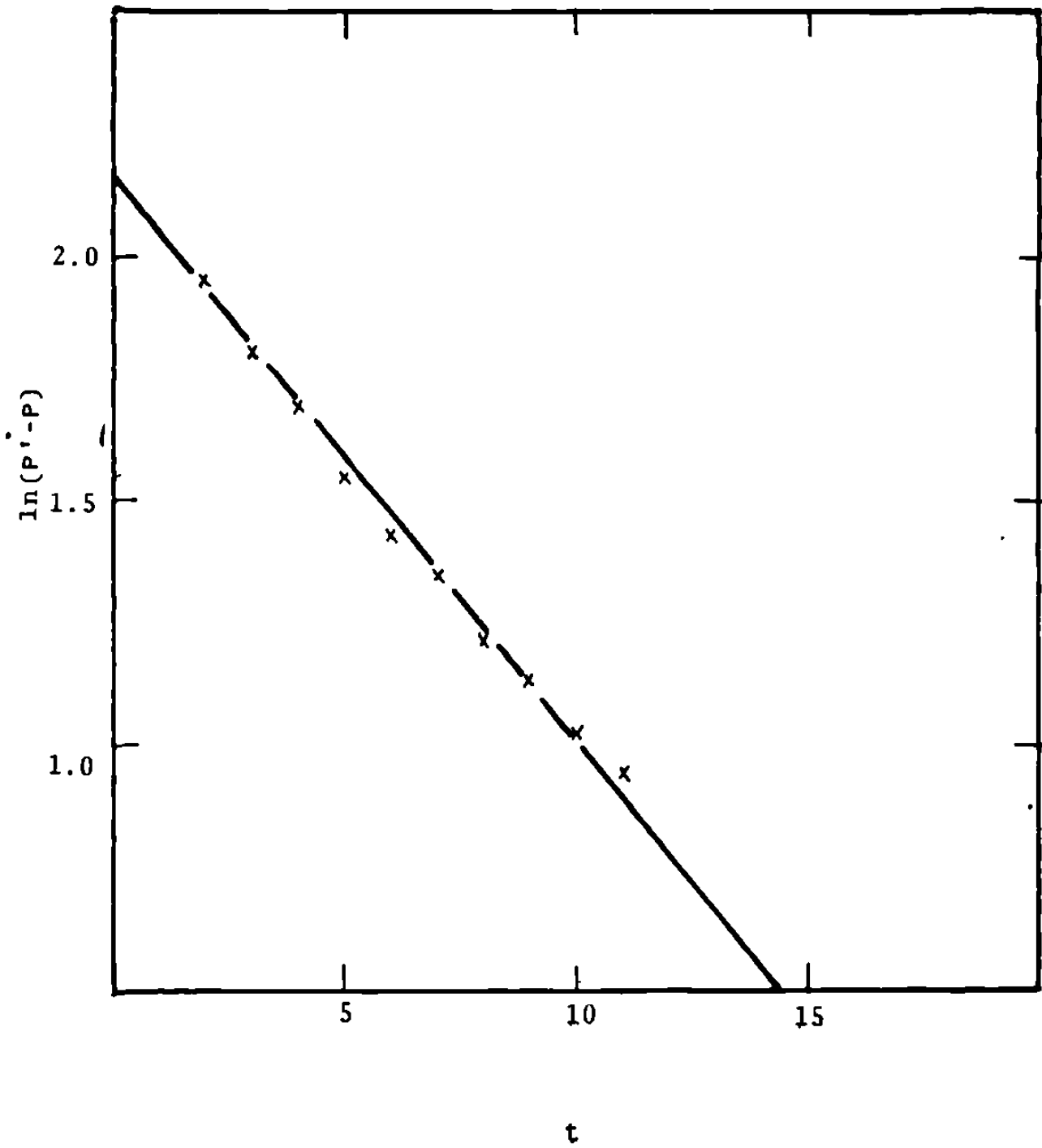


Fig. 3.27.- Representación gráfica de la
 corrida No. 36; T=220°C.
 Método Guggenheim.

De las gráficas anteriores podemos observar que -- existe una buena linealidad de los datos respecto a las ecuaciones usadas, lo cual se confirma al observar el valor resultante del coeficiente de correlación obtenido - de la regresión lineal de los mismos.

También observamos que existe una concordancia satisfactoria entre los valores de las constantes obteni--das en cada corrida por los dos métodos y una buena constancia entre los valores de k en diferentes corridas - a la misma temperatura.

Los valores de las constantes de velocidad para -- las anteriores y las restantes corridas experimentales, - se resumen en las tablas 3.XIII a 3.XVI con el correspon--diente coeficiente de correlación hacia las ecuaciones - III.2 y III.3. También se muestran los promedios de las constantes de velocidad y su desviación media estándar - para cada temperatura y los valores relativos, respecto - a las presiones iniciales estimadas, de la presión final P_{∞} .

TABLA 3.XIII.- Datos cinéticos de la pirólisis
del CH_3ONO_2 a 190°C .

CORRIDA No.	$K_1 \times 10^4$	C.C.	$k_2 \times 10^4$	C.C.	P_∞ / P_0
54	1.196	-0.990	1.249	0.997	2.65
59	1.183	-0.989	1.161	0.997	2.80
55	1.049	-0.989	1.064	0.988	2.90
57	1.264	-0.987	1.205	0.998	2.80
58	1.087	-0.987	1.110	0.998	2.72
67	1.279	-0.994	1.257	0.988	2.89
68	1.211	-0.983	1.207	0.992	2.70
MEDIAS	1.181	-0.983	1.179	0.994	2.78
σ	0.072×10^{-4}		0.086×10^{-4}		

TABLA 3.XIV.- Datos cinéticos de la pirólisis del CH_3ONO_2 a 200°C .

CORRIDA No.	$k_1 \times 10^4$	C.C.	$k_2 \times 10^4$	C.C.	P_∞ / P_0
49	3.570	-0.995	3.496	0.999	2.50
50	3.912	-0.993	3.872	0.998	2.41
51	3.484	-0.994	3.456	0.998	2.50
52	3.309	-0.997	3.360	0.999	2.52
69	3.569	-0.997	3.597	0.999	2.44
70	3.482	-0.994	3.528	0.998	2.45
71	3.327	-0.997	3.314	0.999	2.45
72	3.481	-0.998	3.417	0.999	2.51
MEDIAS	3.517	-0.996	3.532	0.999	2.47
σ	0.186×10^{-4}		0.168×10^{-4}		

TABLA 3.XV.- Datos cinéticos de la pirólisis
del CH_3ONO_2 a 210°C .

CORRIDA No.	$k_1 \times 10^4$	C.C.	$k_2 \times 10^4$	C.C.	P^∞ / P_0
8	9.079	-0.999	9.156	0.998	2.34
9	9.465	-0.999	9.457	0.999	2.24
22	9.632	-0.999	9.308	0.999	2.25
10	8.965	-0.999	8.841	0.999	2.21
3	9.554	-0.999	9.275	0.996	2.31
11	9.602	-0.999	9.256	0.999	2.28
4	10.180	-0.999	10.000	0.999	2.24
24	9.780	-0.999	9.600	0.999	2.26
25	9.596	-0.999	9.678	0.999	2.27
5	10.490	-0.999	10.460	0.994	2.22
6	9.590	-0.999	9.564	0.999	2.29
7	9.236	-0.998	9.256	0.998	2.23
26	9.419	-0.998	9.472	0.997	2.25
27	9.310	-0.998	9.034	0.996	2.27
28	9.300	-0.998	9.411	0.998	2.26
PROMEDIOS:	9.547	-0.999	9.449	0.998	2.26
σ	0.392×10^4		0.396×10^4		

TABLA 3.XVI.- Datos cinéticos de la pirólisis del CH_3ONO_2 a 220°C .

CORRIDA No.	$k_1 \times 10^3$	C.C.	$K_2 \times 10^3$	C.C.	P_∞/P_0
13	1.593	-0.991	1.620	0.994	2.27
14	1.629	-0.993	1.663	0.993	2.38
29	1.646	-0.985	1.648	0.989	2.30
37	1.734	-0.993	1.711	0.991	2.31
30	1.589	-0.988	1.630	0.992	2.22
40	1.620	-0.989	1.665	0.981	2.30
35	1.647	-0.987	1.697	0.990	2.25
45	1.707	-0.995	1.740	0.995	2.31
36	1.796	-0.987	1.674	0.985	2.29
43	1.533	-0.989	1.567	0.994	2.29
39	1.698	-0.996	1.727	0.993	2.25
12	1.612	-0.985	1.630	0.988	2.26
31	1.614	-0.986	1.661	0.987	1.40
34	1.584	-0.993	1.568	0.992	2.21
44	1.631	-0.993	1.653	0.994	2.28
42	1.698	-0.992	1.741	0.993	2.26
32	1.635	-0.994	1.659	0.994	2.30
15	1.756	-0.996	1.790	0.996	2.21
PROMEDIOS:	1.651	-0.991	1.667	0.991	2.28
σ	0.067×10^{-3}		0.059×10^{-3}		

Podemos observar de las tablas anteriores una -- gran cercanía entre los valores de las constantes de - velocidad obtenidas para las corridas cinéticas a una - misma temperatura, esto se ve también reflejado en los pequeños valores obtenidos para la desviación media -- estandard. Por otro lado se observa un alto grado de - correlación entre los datos a las diferentes corridas - y las ecuaciones usadas para el cálculo de la constan- te.

De lo anterior se confirma que la cinética de la descomposición del nitrato de metilo es de primer or-- den en el rango de temperaturas estudiado, antes de -- que sean importantes otras reacciones secundarias.

En cuanto al aumento de la presión teórico calcu lado por el método Kezdy-Swinbourne, observamos de los datos cinéticos que la presión para la reacción comple ta varía entre 2.78 a 2.26 veces la presión inicial en promedio, disminuyendo el valor de P_{∞} al aumentar la - temperatura. Esto pudiera significar que la estequiome tría de la reacción varía con la temperatura.

Comparando los valores de las constantes obteni- das por los dos métodos empleados, también confirmamos que ambos son equivalentes.

3.3. Parámetros de Arrhenius.

La siguiente tabla muestra los valores promedio de la constante de velocidad a las diferentes temperaturas de la descomposición del nitrato de metilo

TABLA 3.XVII.- Constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

T (°K)	$k_1 \times 10^4$ (seg. ⁻¹)	$K_2 \times 10^4$ (seg. ⁻¹)
493.15	16.510	16.670
483.15	9.547	9.449
473.15	3.517	3.532
463.15	1.181	1.179

Las gráficas de Arrhenius correspondientes a valores anteriores se dan en las figuras 3.28 y 3.29 de las cuales podemos observar una buena linealidad de los valores de $\ln k$ contra el inverso de la temperatura.

Un tratamiento de mínimos medios cuadrados de tales datos indican que los parámetros de Arrhenius encontrados fueron:

$$E_1 = 40700 \text{ cal/mol.}$$

$$E_2 = 40800 \text{ cal/mol.}$$

$$A_1 = 2.10 \times 10^{15} \text{ seg.}^{-1}$$

$$A_2 = 2.33 \times 10^{15} \text{ seg.}^{-1}$$

$$\text{C.C.} = -0.992$$

$$\text{C.C.} = -0.993$$

El valor obtenido para la energía de activación de la reacción es prácticamente el mismo para los dos métodos usados en el cálculo de la constante de velocidad, lo mismo podemos señalar para el valor del factor preexponencial.

De lo anterior tomando valores medios podemos expresar la constante de velocidad de la descomposición térmica del nitrato de metilo como:

$$k = 10^{15.34} e^{-40760/RT} \quad (\text{III.4})$$

Esta ecuación será válida en el rango de temperaturas de 190 a 220°C.

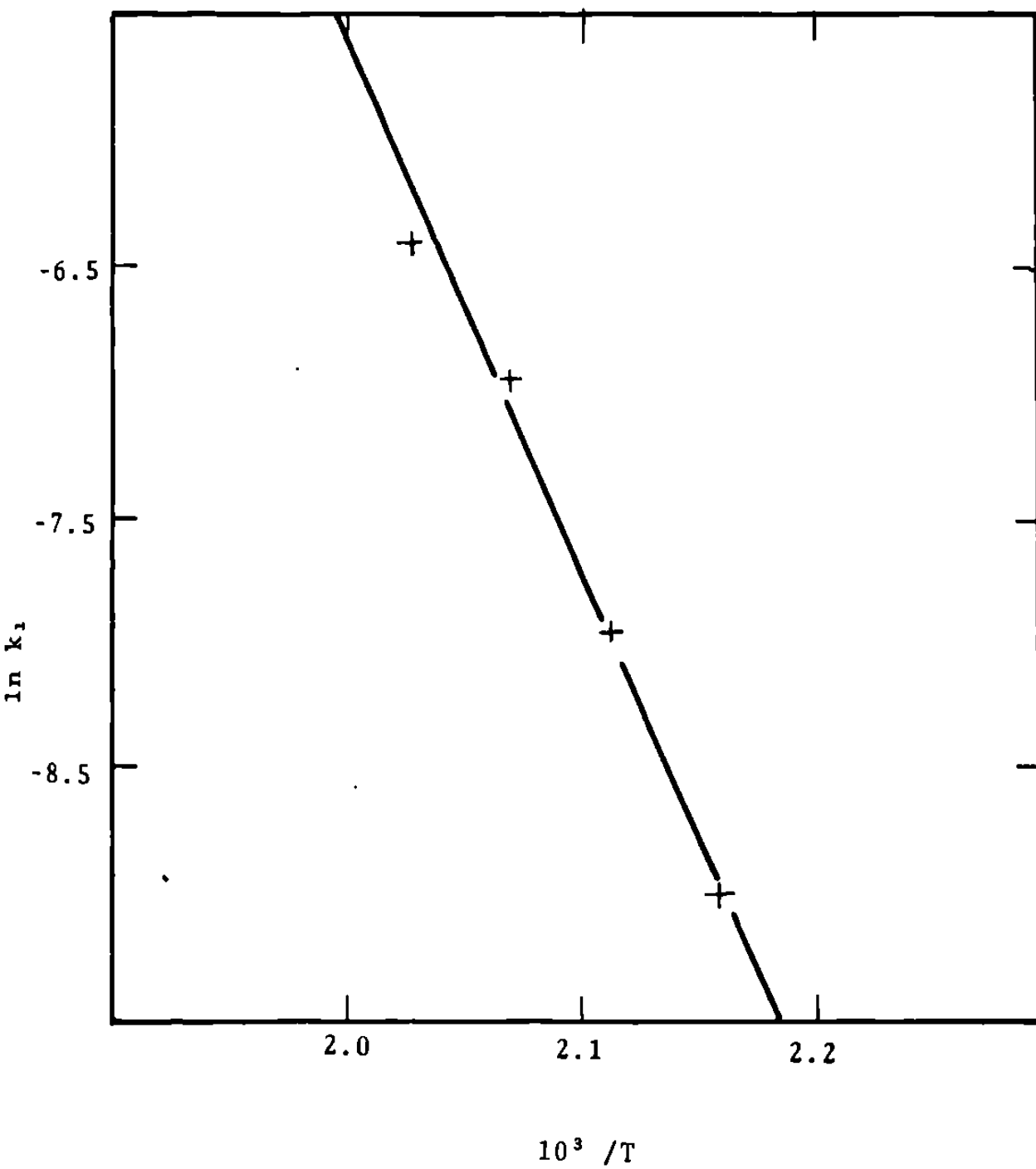


Fig. 3.28.- Gráfica de Arrhenius para la pirólisis del CH_3ONO_2 (k_1).

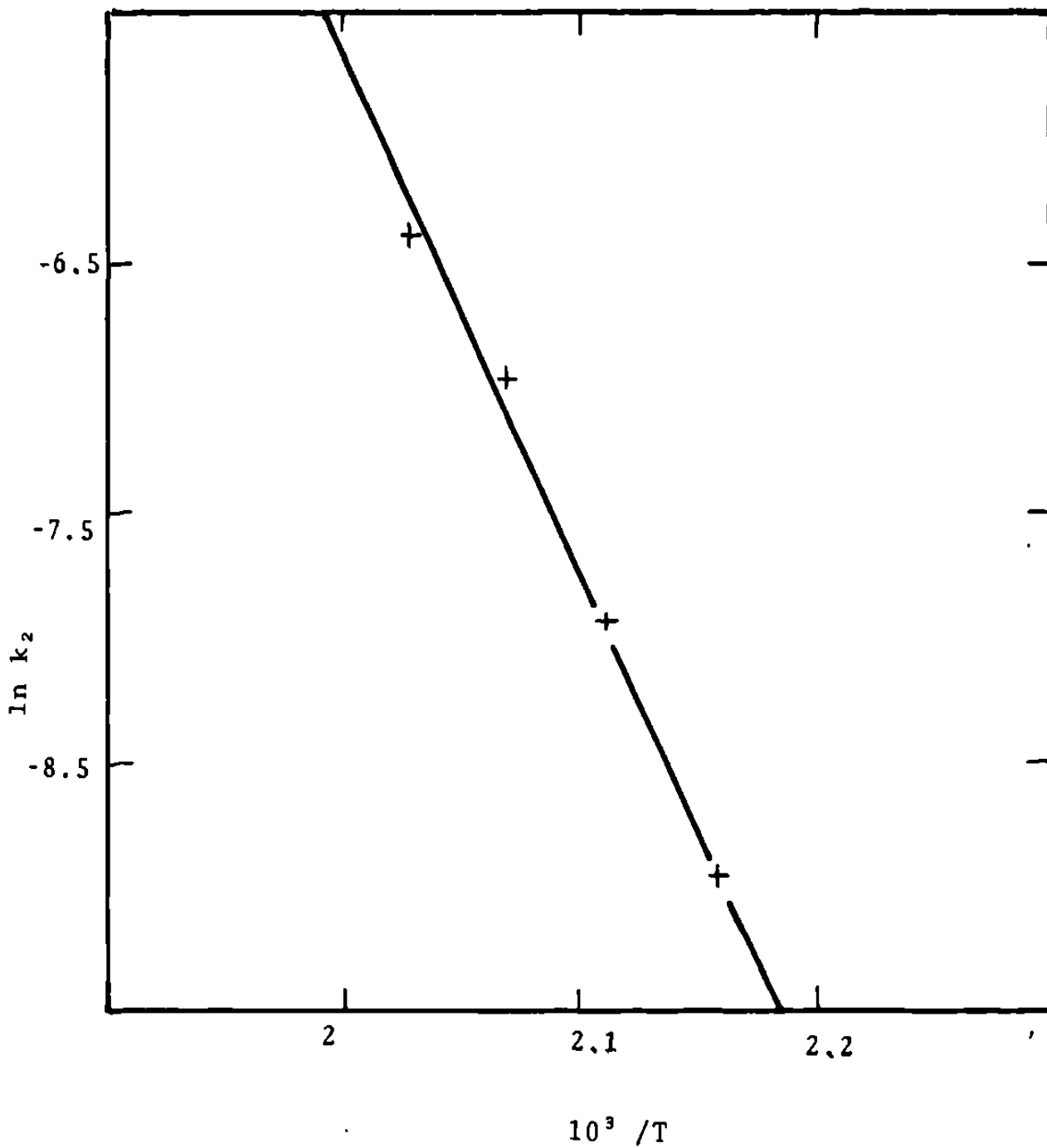


Fig. 3.29.- Gráfica de Arrhenius para la pirólisis del CH_3ONO_2 (k_2).

C A P I T U L O I V .

CONCLUSIONES.

4.1.- Comparación con otros trabajos.

De los resultados obtenidos se concluye que la -- reacción estudiada es de primer orden con una energía - de activación de 40.76 K cal/mol y un factor preexponencial de $10^{15.34}$ seg.⁻¹.

Al comparar estos resultados con los obtenidos -- anteriormente, tal como se muestra en la tabla 4.I podemos observar que existe una concordancia satisfactoria- entre ellos, aunque existen pequeñas diferencias entre- los tres valores.

TABLA 4.I.- Comparación de parámetros de Arrhenius para la descomposición térmica del -- CH_3ONO_2 .

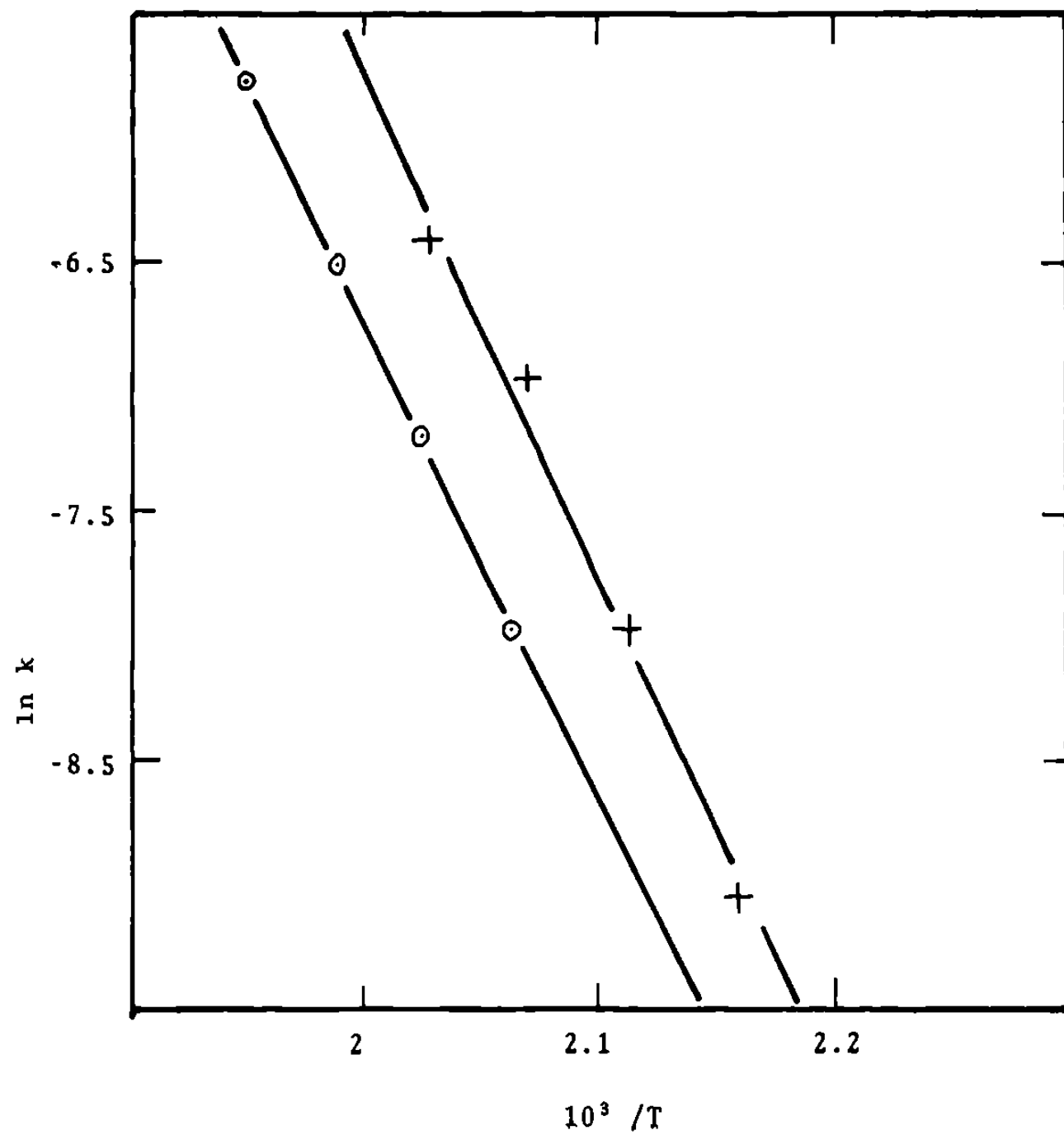
log A (seg. ⁻¹)	E(Kcal/mol)	Referencia
14.4	39.5	1
16.63	40.0	2
15.34	40.8	Este trabajo.

Gráficas de Arrhenius comparativas de los tres estudios se muestran en las figuras 4.1 y 4.2 en donde se pueden apreciar las principales diferencias entre los valores de las constantes de velocidad a las diferentes temperaturas y la similitud en la inclinación de las rectas de $\ln k$ contra $1/T$.

Haciendo una comparación más específica encontramos que el valor de k reportado por Appin y colaboradores a una temperatura dada es la mitad aproximadamente del valor encontrado en este trabajo; sin embargo, haciendo un análisis según la ecuación cinética de primer orden de los datos por ellos reportados encontramos una concordancia satisfactoria con nuestros valores de k . Dado que en su trabajo los investigadores mencionados no reportan la ecuación empleada para el cálculo de la constante de velocidad, no pudimos encontrar la verdadera causa de las diferencias.

Por otro lado consideramos que los resultados por nosotros obtenidos son más confiables debido a las características experimentales más precisas que empleamos y debido también a que eliminamos de las ecuaciones para el cálculo de k los parámetros P_0 y P^∞ los cuales pueden introducir errores.

Sobre el último parámetro mencionado, P^∞ , podríamos señalar que aunque Appin considera un aumento teórico del 100% en la presión del sistema alcanzado en aproximadamente 1 hora, nosotros hemos encontrado que tal incremento puede ir desde el 130 hasta el 180% aproxima



Fif. 4.1.- Gráfica de Arrhenius comparativa.

⊙ Appin, Chariton & Todes.

+ Este trabajo.

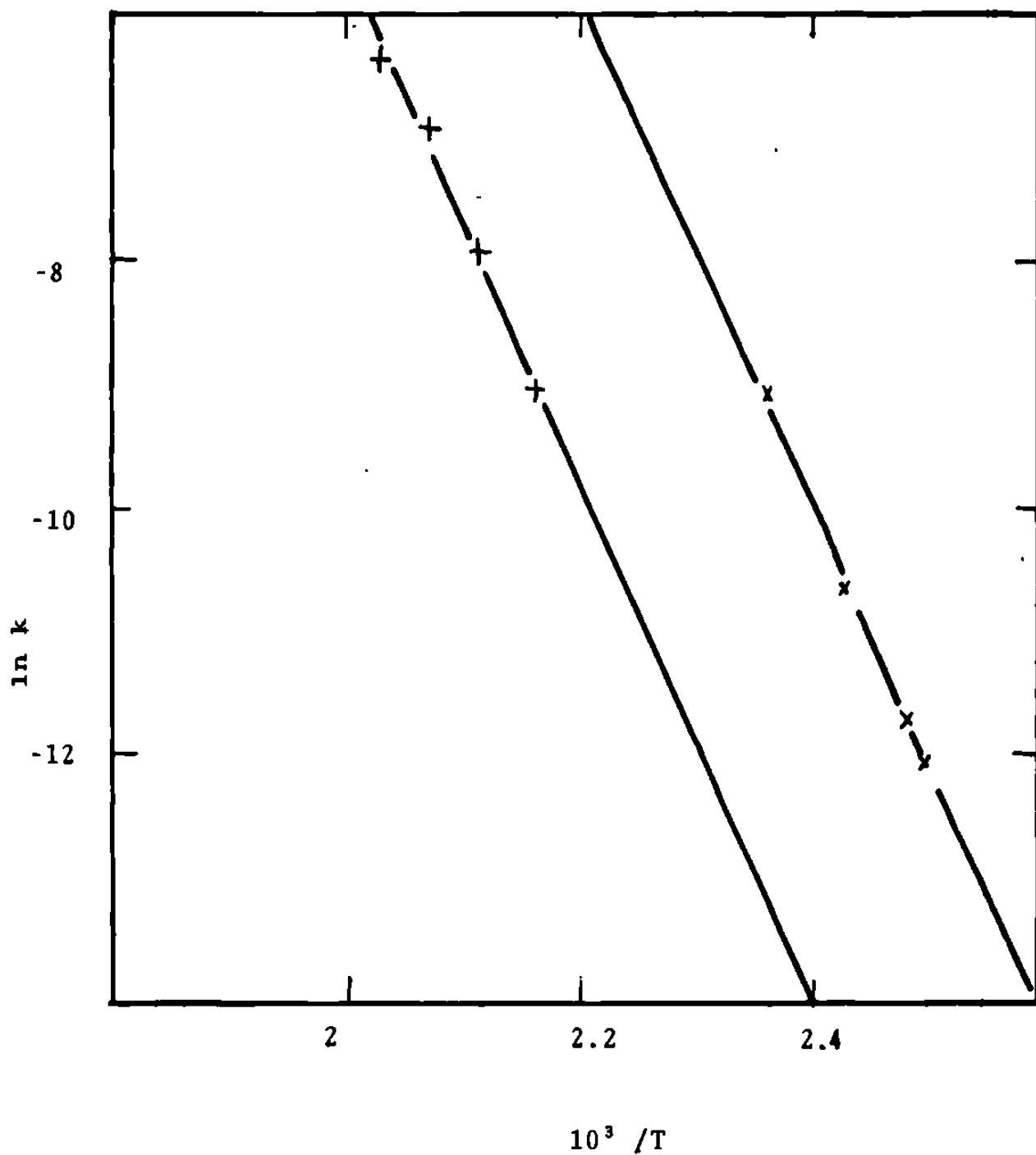


Fig. 4.2.- Gráfica de Arrhenius comparativa

× Alvarado.

+ Este trabajo.

damente y que el tiempo estimado para considerar completa la reacción también varía en un amplio rango dependiendo de la temperatura a la cual se lleve a cabo la reacción. Esto significa que la estequiometría planteada al inicio de este trabajo la cual es equivalente a la de Appin, es incorrecta y que es necesario realizar análisis cuantitativos de los productos de reacción para determinarla con exactitud.

Respecto a las diferencias en el valor de E entre este y el trabajo de Alvarado aunque son mínimas - pueden ser explicadas cualitativamente si consideramos que los valores por él encontrados corresponden a la primera etapa de la reacción, es decir la reacción de producción de radicales metoxi, mientras que los parámetros de Arrhenius calculados en este trabajo corresponden a la reacción global de descomposición que involucran etapas posteriores de reacción de acuerdo a un mecanismo por determinar.

Szwarc ⁽¹⁸⁾ propuso que para el caso de reacciones unimoleculares de descomposición de una molécula en fragmentos radicales, la energía de activación de la etapa de rompimiento de enlace podría ser identificada con la energía de disociación del enlace roto, -- suponiendo que la energía de activación de la reacción inversa sea cero; desde este punto de vista bajo la -- premisa de que la etapa predominante en la reacción es la de producción de radicales alcoxi, las energías de activación para las pirólisis de los distintos nitratos deben ser similares, ya que en este caso corresponden a la energía de disociación del enlace N-O.

En la tabla 4.II se presentan los resultados encontrados por diversos investigadores para la descomposición de algunos nitroesteres, en ella observamos que efectivamente existe una gran cercanía entre los valores de las energías de activación y que el valor de E encontrado en este trabajo está dentro del rango de los anteriormente calculados.

4.2.- Conclusiones y Sugerencias.

De los resultados de este trabajo y su comparación con otros estudios similares podemos concluir que:

(a).- La pirólisis del nitrato de metilo en forma de vapor procede de acuerdo a la siguiente ecuación cinética:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{ONO}_2]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{ONO}_2] \quad (\text{IV.1})$$

donde la constante de velocidad k está dada por:

$$k = 10^{15.34} e^{-40760/RT} \quad (\text{III.4})$$

TABLA 4.II.

NITRATO	log A (seg ⁻¹)	E (Kcal/mol)	REFERENCIA
Metilo	14.4	39.5	1
Metilo	16.63	40.0	2
Metilo	15.34	40.8	este trab.
Etilo	13.86	36.0	5
Etilo	15.8	39.01	4
Etilo	14.44	36.6	7
Etilo	15.1	39.3	7
n-propilo	16.50	40.0	19
Isopropilo	-	43.0	20
Isopropilo	15.68	38.1	2
Etilenglicol	15.9	39.0	5
Trimetilenglicol	15.2	38.1	5
Propilenglicol	15.2	37.4	5
Nitroglicerina	17.1	40.3	5

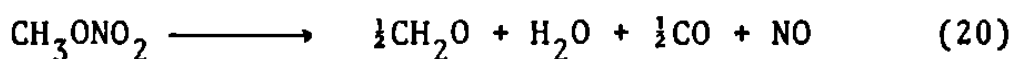
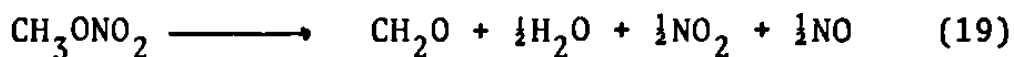
- (b).- Los valores encontrados para los parámetros de Arrhenius, energía de activación y factor preexponencial, están dentro -- del rango esperado para la descomposi--- ción de nitratos de alquilo.
- (c).- De acuerdo con el valor estimado de la - presión P^∞ , la estequiometría de la reacción estimada varía de 1:2.26 a 1:2.78 - en relación de moles de reactivos a mo-- les de productos.
- (d).- No fue posible con los resultados obtenidos comprobar ninguno de los mecanismos- probables para la descomposición.
- (e).- Dado que fue el primer estudio realizado en la línea de vacío (F.P.1), la reproducibilidad del sistema usado es bastante- aceptable para efectuar estudios simila- res con otros compuestos y podemos seña- lar que la técnica experimental usada es la apropiada.

De lo anterior podemos señalar que fueron cu-- biertos los objetivos propuestos para el estudio.

Por otra parte aunque fueron encontrados pará- metros cinéticos satisfactorios, consideramos que se requiere de más trabajo de investigación sobre la --

descomposición del nitrato de metilo y sobre los nitroesteres en general.

Debido a los valores de presión encontrados, --- creemos que la reacción general podría ser representada por alguna de las siguientes ecuaciones o alguna combinación de ellas:

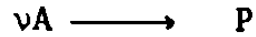


Ya que en tales casos la presión de los productos al final de la reacción sería de 2.5 a 3 veces la del vapor inicial, lo que está de acuerdo con los resultados de este trabajo. Sin embargo es evidente la necesidad de efectuar análisis cualitativos y cuantitativos exactos para poder determinar con precisión el mecanismo de la reacción, ya que aunque fue detectada la presencia de NO_2 por el color café-amarillento de los productos y de formaldehído por la formación de condensados sólidos debido a su polimerización, esto nos dice muy poco sobre otras sustancias que probablemente están presentes en el sistema reactivo.

Sería deseable también estudiar la descomposición del nitrato de metilo por medio de un sistema -- tal que pudiera ser empleado un método más exacto para la determinación del orden de reacción, además de ahondar más sobre los métodos de "atrapamiento de radicales" con el fin de determinar con mayor exactitud los parámetros cinéticos de la primera etapa de la -- descomposición y disponer de mayor información acerca de la producción de radicales metoxi por pirólisis de nitratos de alquilo.

A P E N D I C E .

TABLA A.- Resumen de ecuaciones de velocidad
reacciones de la forma:



ORDEN	ECUACION DE VELOCIDAD	FORMA INTEGRADA
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\frac{1}{2}}$	$k = \frac{2}{t} [a^{\frac{1}{2}} - (a-x)^{\frac{1}{2}}]$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\frac{3}{2}}$	$k = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right]$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$k = \frac{1}{2t} \frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)^2}$

TABLA B.- Resumen de ecuaciones de velocidad, reacciones de diversas formas.

EQUACION ESTEQUIOMETRICA	EQUACION CINETICA	EQUACION INTEGRADA
A=X+.....	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(x+x)$	$\frac{1}{a-x} \ln \frac{a(x+x)}{x(a-x)} = kt$
A+ B=X+.....	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt$
A+2B =X+.....	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-2x)$	$\frac{1}{b-2a} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)} = kt$
A+B+C =X+.....	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x)(c-x)$	$\frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)}$
2A+B =X+.....	$\frac{dx}{dt}=k(a-2x)^2(b-x)$	$\ln \left[\left(\frac{a-x}{a} \right)^{b-c} \left(\frac{b-x}{b} \right)^{c-a} \left(\frac{c-x}{c} \right)^{a-b} \right] = kt$
		$\frac{1}{2b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) +$
		$\frac{1}{(2b-a)^2} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt.$

REFERENCIAS:

1. A. Appin, J. Chariton and O. Todes, *Acta Physicochim.* 5,655,(1936).
2. G.A. Alvarado, Ph. D. Thesis (Aberdeen),(1979).
3. P. Gray, J.F. Griffiths and K. Hasegawa, Fifth International Symposium on Gas Kinetics, Manchester, (1977).
4. G. K.Adams and C.E.H. Bawm, *Trans. Faraday Soc;* 45, 494 (1949).
5. L. Phillips, *Nature*, 160,753, (1947); *Nature*, 165, 564, (1950).
6. Theile, *Angew. Chem. A.*, 65 (March 1948).
7. J. B. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 76,3254 and 3790 (1954).
8. R. A. Ogg, Jr., *The Chemistry of the oxides of Nitrogen*, Symposium O.R., Chicago, Ill. (1953)
9. F.H. Pollard, H.S.B. Marshall and A.E. Pedler, *Trans. Faraday Soc.*, 52,59, (1956).
10. J.W. Moore and R.G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, Willey and sons, N.Y., (1981).

11. K.J.Laidler, Chemical Kinetics, McGraw Hill, N.Y. (1965).
12. G.L. Pratt, Gas Kinetics, Willey, N.Y., (1969).
13. K.J. Hall, T.I. Quickenden, and D.W. Watts, J. Chem. Educ. , 53,493, (1976).
14. W.E. Roseveare, J. Am. Chem. Soc., 53, 1651, (1931).
15. E.A. Guggenheim, Philos. Mag. 2, 538, (1926).
16. E.S. Swinbourne, Aust. J. Chem., 11,314, (1958).
17. F.J. Kezdy, J. Jaz and A.Bruylants, Bull. Soc. Chim. Bel., 67,687, (1958).
18. M. Szwarc, Chem. Revs., 47, 75 (1950).
19. G.D. Mendenhall, D.M. Golden and S.W. Benson, Int. J. Chem. Kinet., Vol. VII, 725-737, (1975).
20. J.F. Giffiths, M.F. Gilligan and P.Gray, Combustion and Flames, 24, 11-19, (1975).

