

JANOVSKY-REACCION
ARRHENIUS ECUACION
2,4-DINITRO NAFTIL-FENIL-ETER
ACTIVACION - ENERGIA

JANOVSKY - REACTIO.
ARRHENIUS - EQUATION
DINITRO NAPHYL-PHEN
ACTIVATION - ENERGY

Precisión del factor de frecuencia y de la energía de activación de la reacción de Janovsky, sobre 2,4, dinitro naftil-fenil, éter.

por

CIURLIZZA. G., A., Y ORDUÑEZ. M., R.,*

RESUMEN

Datos numéricos existentes en la literatura,¹ sobre la cinética de la reacción de Janovsky,² utilizando: 2,4 dinitro Naftil-Fenil éter, fueron analizados estadísticamente en el presente estudio concluyéndose que: la energía de activación posee un valor de 10.64 ± 0.16 Kcal/mol y que el factor de frecuencia resulta ser el siguiente valor numérico $(1.072 \pm 0.286) \times 10^6$ Seg⁻¹ además se muestra en el presente estudio, que el modelo de Arrhenius,^{3,17} se adapta a los datos experimentales analizados, con un 98.47% de confianza estadística.

Por otra parte, en este trabajo se muestra que el método diferencial de cálculo de errores,²³ es inaplicable a la ecuación de Arrhenius.^{3,17}

ABSTRACT

Numerical data existing in the literature,¹ concerning the chemical kinetics of the Janovsky's reaction,² utilizing 2,4 dinitro Naphthyl Fenil Ether, were analyzed in this study to draw the conclusion that the energy of activation has a value of 10.64 ± 0.16 Kcal/mol, the frequency factor has the numerical value of (1.072 ± 0.286) por 10^6 i/sec.

Furthermose, it is shown that the Arrhe-

nus model^{3,17} correlates the experimental data with a confidence of 98.47%.

On the other hand, the differential methos of calculus of errors²³ is shown to be inaplicable to the Arrhenius's ecuation.^{3,17}

I. Antecedentes bibliográficos

El primer reporte de la reacción entre carboniones de cetonas con hidrógenos α y m-dinitrobencenos, fue efectuado por Janovsky² que estipuló que la reacción antes mencionada, da origen a productos estables y de coloraciones intensas. Sin embargo, la estructura de estos compuestos llamados complejos de Janovsky,² estuvo en duda^{4,5} hasta que, Cambäk⁶ y posteriormente Fyfe y Foster,⁷ la postularon correctamente y la comprobaron sin lugar a duda, estableciendo que los complejos de Janovsky,² son ciclohexadienatos aniónicos de carga delocalizada equivalentes a los complejos de Meisenheimer.⁸ El interés científico del estudio de los complejos de Janovsky,² reside en que constituyen formas notablemente estables y aún viables de aislar⁹ del paso intermedio del mecanismo de sustitución nucleofílica del benceno.⁷

No sólo existe el interés científico sobre la reacción de Janovsky,² postulado en el párrafo anterior, sino que dicha reacción, posee un interés práctico, como lo hace evidente el trabajo de Nakamura,¹⁰ quien aplica la reacción de Janovsky² a la determinación de ácido

_____, JDAJ(1)
* Sección de graduados de la E.S.I.Q.I.E. (2)

benzoico en alimentos, así mismo, el trabajo de Tanaka y Fujimoto¹¹ muestra que el bifenilo puede ser determinado, cuantitativamente mediante la reacción de Janovsky.²

Trabajos del tipo de los antes mencionados, muestran una efectividad tan alta de la reacción de Janovsky,² en determinaciones cuantitativas, que autores como Bruce y Howard,¹² y Haecke y Cats¹³ entre otros, han propuesto en sus artículos substituir algunos métodos analíticos oficiales del A.O.A.C.,¹³ que utilizan luz ultravioleta, por la reacción de Janovsky.²

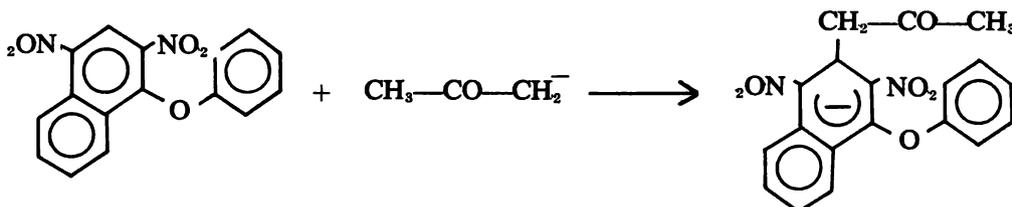
Además de los métodos cuantitativos mencionados en el párrafo anterior, basados en medidas de absorbancia, cuando la reacción de Janovsky,² se ha desarrollado en su totalidad, existen en la literatura,^{1,4,10} trabajos tendientes a la elaboración de métodos analíticos-cinéticos, en los cuales se muestra que es posible conocer el tipo de sustrato, midien-

do la constante de velocidad de reacción y la cantidad del mismo midiendo la absorbancia asintótica.

El párrafo anterior justifica el interés que posee un análisis de precisión numérica, de los parámetros cinéticos de la reacción de Janovsky,² y por ello, el presente estudio está enfocado a llevar a efecto dicho análisis de precisión, sobre la reacción de Janovsky que se lleva a efecto entre el 2,4 dinitro naftil fenil éter y el carbanión de la acetona.

II. Datos experimentales utilizados

Para el análisis estadístico efectuado en el presente estudio, se utilizaron datos experimentales existentes en la literatura,¹ de la reacción de Janovsky² entre el 2,4, dinitro naftil fenil éter y el carbanión de la acetona.



Los datos experimentales mencionados en el párrafo anterior, están contenidos en la tabla 1 y son veintidós observaciones expe-

rimentales de la constante de velocidad de reacción, del cambio químico antes expuesto a diferentes temperaturas.

t ° C	k × 10 ² — 1 seg	t ° C	k × 10 ² — 1 seg
15.6	0.925	31.0	2.53
15.8	0.867	31.0	2.30
16.0	0.867	34.5	3.02
17.0	0.875	34.8	3.02
17.3	1.100	35.5	2.48
18.8	1.200	35.7	2.77

t ° C	k × 10 ² — 1 seg	t ° C	k × 10 ² — 1 seg
18.7	1.260	36.0	2.77
24.6	1.770	36.3	2.77
24.6	1.670	39.0	3.75
29.7	2.220	39.0	4.00
29.8	2.080	39.0	3.97

Tabla 1. Datos experimentales empleados en el presente estudio,¹⁸ de la constante de velocidad de la reacción de Janovsky, entre 2,4-dinitro-naftil fenil éter y el carbanión de la acetona, a diferentes temperaturas. t—temperatura centígrada. k—Constante de velocidad de reacción seg⁻¹.

III. Técnicas matemáticas empleadas

Para lograr los objetivos del presente estudio, estipulados en el último párrafo de la parte I de este trabajo, se recurrió a las técnicas estadísticas clásicas de correlación y regresión^{18,19,20,22} y al método diferencial de cálculo de errores de Granville.²³

Con objeto de obtener en este trabajo una presentación más clara se resumen en esta parte III las técnicas matemáticas antes mencionadas.

A) Método Estadístico de Correlación y Regresión.

El método de correlación y regresión está ampliamente tratado en los textos de estadística^{19,21} dicho método es presentado por Hougen y Watson,¹⁸ de una manera elemental y muy adecuada para iniciar a alumnos en las técnicas de correlación y regresión además resulta meritorio el resumen de Laidler²² quien en seis hojas efectúa un abstracto del método en discusión, logrando que una persona que no sabe nada de estadística, pueda efectuar una correlación y regresión de manera correcta y eficiente. Esencialmente el método de correlación y regresión lineal mejor conocido como método de mínimos cuadrados es el siguiente:

1er. Paso. A partir de una serie de puntos P(x,y), a través de los cuales se desea hacer pasar las rectas más probables, se calcula inicialmente el coeficiente de correlación y regresión "r", mediante la siguiente fórmula:

$$r = \frac{\frac{1}{N} \sum xy - \bar{x} \bar{y}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (1)$$

Donde

N.—Número de pares P(x, y)

\bar{x} .—Media de los valores de las abscisas.

\bar{y} .—Media de los valores de las ordenadas.

σ_x —Varianza de las abscisas:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N} \sum x^2 - \bar{x}^2}$$

σ_y .—Varianza de las ordenadas:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N} \sum y^2 - \bar{y}^2}$$

El valor absoluto del coeficiente de correlación y regresión, es el porciento entre cien, de cuanto se adaptan los datos experimentales, a la recta fijada mediante mínimos cuadrados.

2do. Paso.—Posteriormente a la determinación del coeficiente de correlación y regresión, se determina la recta más probable para "x" y la recta más probable para "y" según las siguientes fórmulas:

a) Recta más probable para "x":

$$y - \bar{y} = \frac{\sigma_y}{r \sigma_x} (x - \bar{x}) \quad (2)$$

b) Recta más probable para "y":

$$x - \bar{x} = r \frac{\sigma_x}{\sigma_y} (y - \bar{y}) \quad (3)$$

3er. Paso.—De las ecuaciones (2) y (3) se despeja "y", lo cual produce dos valores de la pendiente y dos de la intersección al origen y de ellos, podrá obtenerse el error en la pendiente y en la intersección al origen.

4o. Paso.—Después de la determinación del coeficiente de correlación y regresión y de las rectas más probables para "x" y para "y" se procede a determinar en cuánto se debe a la casualidad, que los puntos experimentales se adapten a ser descritos matemáticamente, por las rectas expuestas como ecuaciones (2) y (3) en el presente estudio.

Para lograr lo expuesto en el párrafo anterior, se calcula te de Student^{t22} mediante la siguiente expresión:

$$t = \frac{r \sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (4)$$

Después de evaluar el parámetro contenido en la ecuación (4), se determina el porciento de casualidad, por lectura directa en la figura 1 del presente estudio; dicho gráfico cartesiano corresponde al presentado por Laidler²² y se reproduce en este trabajo para mayor claridad del mismo.

5o. Paso.—Por último se determina el error típico mediante la siguiente fórmula:

$$"S_{yx}" = \sigma_y \cdot \sqrt{1-r^2} \quad (5)$$

El error típico determinado según la ecuación (5), significa de una manera aproximada, que si se gráfica "x" contra "y" y se trazan dos paralelas a la línea más probable (2), que disten de ella una vez "S_{yx}"; la región obtenida contendrá el 68.3% de los datos experimentales, si se repite la operación anterior con paralelas que disten de la recta más probable dos veces "S_{yx}"; la región obtenida contendrá el 95.% de las observaciones

experimentales, mientras que al trazar dos paralelas a la línea más probable (2) que disten de ella tres veces "S_{yx}" la región obtenida contendrá el 99.7% de los datos experimentales.

Este Inciso "A", de esta parte III, del presente estudio, fue escrito para lograr una mayor claridad del mismo y pretende ser un resumen didáctico y conciso del método de correlación y regresión lineal, el cual está tratando en amplios capítulos contenidos en textos clásicos^{10,20} y aun resulta casi seguro, que existan obras exclusivamente sobre el método de correlación y regresión lineal.

B) METODO DIFERENCIAL DE CALCULO DE ERRORES²³

El método diferencial del cálculo de errores está presentado en la obra de Granville,²³ y se basa en que cuando la imprecisión de una medida, es pequeña con respecto a la magnitud observada, es adecuado diferenciar la ecuación de cálculo y cambiar el operador diferencial, por el operador delta, es decir, incremento finito.

Para lograr mayor claridad, acerca del método explicado en el párrafo anterior, se decidió en el presente estudio, exponer un ejemplo que es el siguiente:

Ejemplo: En una bahía de 23.5 ± 0.3 km² existe un número de almejas de 127 ± 4 por kilómetro cuadrado a) ¿Cuántas almejas hay en la bahía? b) ¿Cuál es el porciento de incertidumbre del dato?

SOLUCION: Sea "S" la superficie de la bahía, "n" el número de almejas por kilómetro cuadrado y "N" el número de las mismas en la bahía, se tendrá

$$N = S n \quad (6)$$

Pregunta "a".—Diferenciando (6) se obtiene:

$$dN = n dS + S dn \quad (7)$$

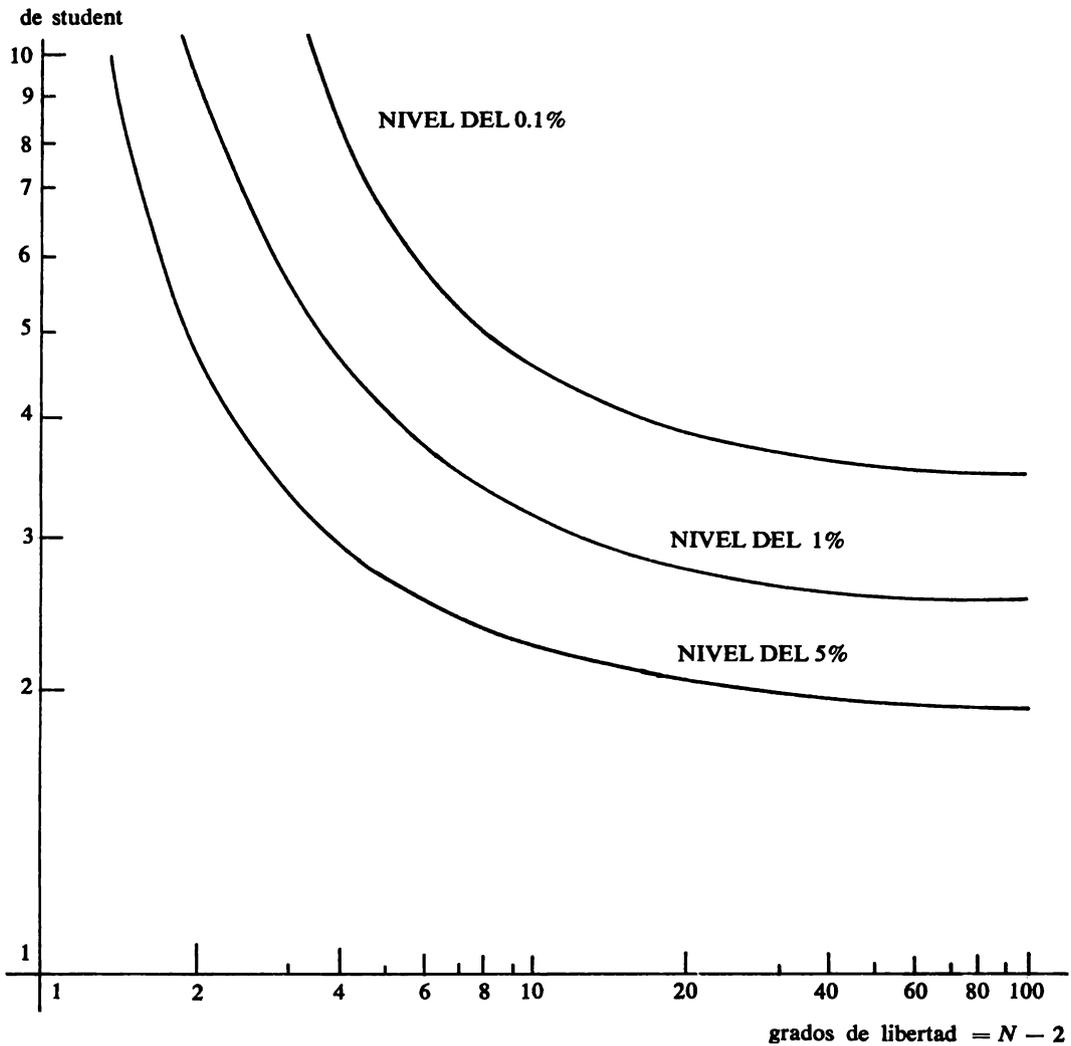


Figura 1. Diagrama presentado por Laidler,²² para determinar en cuánto se debe a la casualidad, una recta fijada por mínimos cuadrados.

SIMBOLOGIA:

t .— t -te de STUDENT.

N .—número de datos experimentales.

Pasando a incrementos finitos:

$$N = n \Delta S + S \Delta n \quad (8)$$

Aplicando valores a (6)

$$N = (23.5) (127) = 2984.5 \text{ Almejas} \quad (9)$$

Aplicando valores a (8)

$$N = (127) (0.3) + (23.5) (4) = 132.1 \text{ almejas} \quad (10)$$

La conjunción entre los valores presentados por las ecuaciones (9) y (10), resulta obvia y es la siguiente:

$$N = 2980 \pm 130 \text{ almejas} \quad (11)$$

Pregunta "b".—Para calcular porcentaje de error, mediante el método de incrementos finitos de Granville²³ el primer paso resulta ser, tomar logaritmos:

(6) implica:

$$1 n N = 1 n S + 1 n n \dots \quad (12)$$

Diferenciando (12):

$$\frac{dN}{N} = \frac{dS}{S} + \frac{dn}{n} \quad (13)$$

Pasando a incrementos finitos (13) y multiplicando por 100, se obtendrá el error en por ciento, o sea:

$$\left(\frac{\Delta N}{N}\right) \times 100 = \left(\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta n}{n}\right) \times 100 \quad (14)$$

Aplicando valores a (14) se obtiene:

$$\left(\frac{\Delta N}{N}\right) \times 100 = \left(\frac{0.3}{23.5} + \frac{4}{127}\right) \times 100 \quad (15)$$

Efectuando operaciones se obtiene:

$$\left(\frac{\Delta N}{N}\right) \times 100 = 4.43\% \quad (16)$$

El valor numérico contenido en la ecuación (16), resulta ser el porcentaje de error, de la medición del número de almejas, existentes en la bahía.

IV. Análisis numérico

A) Modelo matemático

La forma funcional que tradicionalmente^{17,21} se utiliza para correlacionar, la constante de velocidad de reacción, con la temperatura, es la ecuación de Arrhenius,^{3,17} que es la siguiente:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

Donde:

K.—Constante de velocidad de reacción.

A.—Factor de frecuencia.

E_a.—Energía de activación.

R.—Constante del gas ideal.

T.—Temperatura absoluta.

Resulta simple linearizar la ecuación (17) de Arrhenius^{3,17} por medio de simple toma de logaritmos obteniéndose así, la siguiente expresión:

$$1 n K = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + 1 n A \quad (18)$$

La forma lineal de la ecuación de Arrhenius, (18) es clásicamente utilizada para determinar factores de frecuencia y energías de activación y por ello, en el presente estudio, se aplica a los datos experimentales contenidos en la tabla 1, para obtener los valores más probables, de los parámetros cinéticos antes mencionados, correspondientes a la reacción de Janovsky,² sobre 2,4 dinitro naftil

fenil éter y de esa manera poder obtener el error del factor de frecuencia y la energía de activación de dicha reacción.

B) Análisis Estadístico

Lo explicado en el párrafo anterior, se llevó a efecto utilizando una calculadora Texas Instrument SR-51-II, pudiéndose así fijar las dos rectas de máxima probabilidad, contenidas en la figura 2 y evaluar los siguientes parámetros.

Parámetros de confiabilidad estadística:

$$r = 0.9847 \quad (19)$$

$$t = 25.31 \quad (20)$$

$$\text{Casualidad} < < 1 \quad (21)$$

$$S y x = 0.08839 \quad (22)$$

Valores de mayor probabilidad para $1/nk$, o sea "y"

$$A = 13.57655418 \times 10^5 \text{ seg}^{-1} \quad (23)*$$

$$E = 10.80017717 \text{ K cal/mol} \quad (24)*$$

Valores de mayor probabilidad para $1/T$ o sea "x":

$$A = 7.856786063 \times 10^5 \text{ seg}^{-1} \quad (25)*$$

$$E_a = 10.4731024 \text{ Kcal/mol} \quad (26)*$$

A partir de la información numérica presentada por las ecuaciones anteriores, puede obtenerse el valor del factor de frecuencia, de la reacción de Janovsky² sobre 2,4 dinitro naftil fenil éter, utilizando la siguiente fórmula:

$$A = \frac{A_y + A_x}{2} \pm \frac{A_y - A_x}{2} \quad (27)$$

Al aplicar a la ecuación (27) los valores numéricos presentados por las ecuaciones (23) y (25), se obtiene que el factor de

frecuencia, para el cambio químico en cuestión es:

$$A = (1.072 \pm 0.286) \times 10^6 \text{ seg}^{-1} \quad (28)$$

Ha sido ampliamente discutido en congresos sobre Ingeniería Química^{24,25} que un criterio general de errores en operaciones unitarias es el siguiente:

- 1o. Error aceptable.—de 25% a 20%.
- 2o. Error bueno.—de 20% a 15%.
- 3o. Error muy bueno.—de 15% a 10%.
- 4o. Error excelente.—de 10% a 0%.

Ahora bien; en los congresos antes mencionados,^{24,25} se ha dicho también que los errores aceptables en cinética, son un poco mayores que los enlistados anteriormente, por lo cual en el factor de frecuencia presentado por la ecuación (28) resulta aceptable ya que su error es de 26.68%.

Corroboran las opiniones discutidas en el párrafo anterior, puntos de vista emitidos en el IV Simposium Ibero-Americano de Catálisis,²⁶ en donde se afirmó que: la mayoría de los textos de Cinética Química, no presentan tablas de factores de frecuencia, dado a que, lo impreciso de dichos parámetros provoca temor en los autores, de publicar tablas que contengan números de poca precisión.

Tocante a la energía de activación presentada por las ecuaciones (24) y (26), resulta correcto emplear una fórmula equivalente a la ecuación (27), para calcular la precisión de dicho parámetro cinético, es decir adecuadamente puede postularse que:

$$E_a = \frac{E_{ax} + E_{ay}}{2} \pm \frac{E_{ax} - E_{ay}}{2} \quad (29)$$

Aplicando los valores numéricos que presentan las ecuaciones (24) y (26) a la ecuación sean muy precisas.

$$E_a = 10.64 \pm 0.16 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \quad (30)$$

* Debido a la orientación del presente estudio resulta razonable presentar estos valores con un número exagerado de cifras.

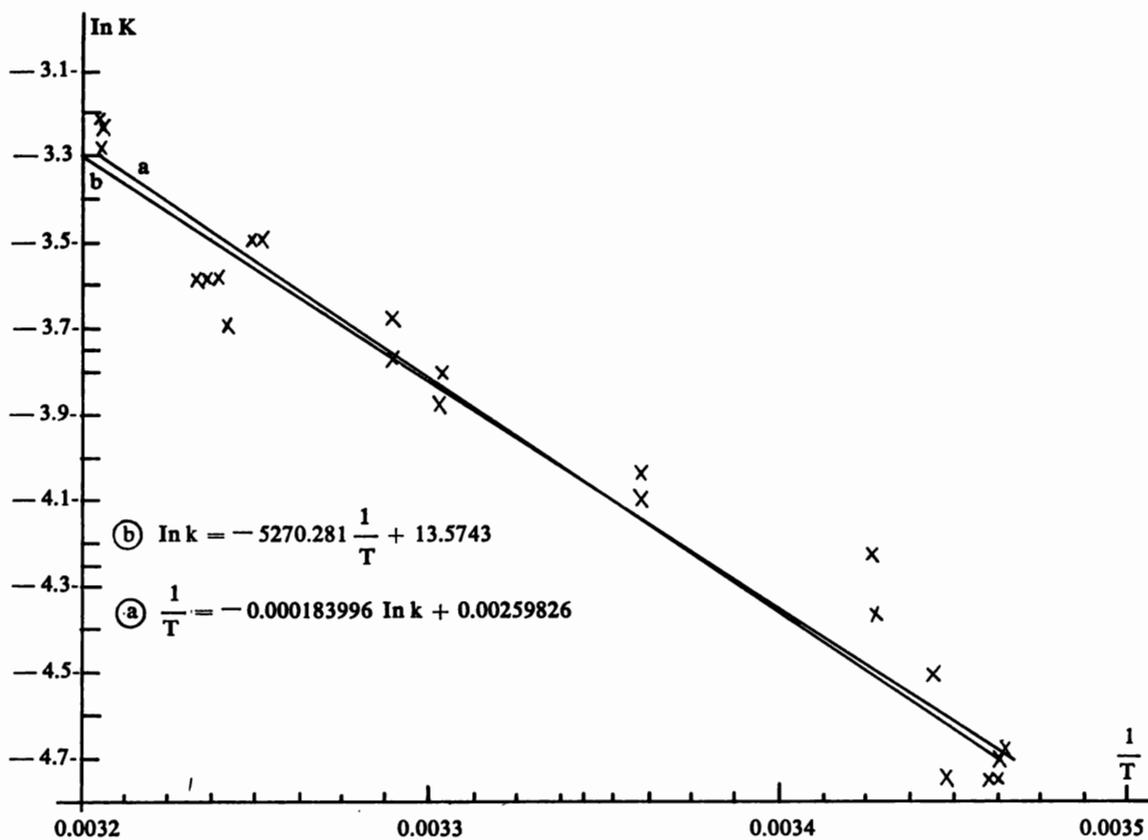


FIGURA 2. Líneas de Arrhenius de mayor probabilidad para abscisas y ordenadas correspondientes a la reacción de Janovsky² sobre 2,4 dinitro naftil fenil eter.

SIMBOLOGIA:

k.—constante de vel. de reacción seg^{-1}

T.—temperatura absoluta °K

El parámetro presentado por la ecuación (30) posee un error de 1.50%, lo cual era de esperarse, ya que, así como es bien sabido²⁶ que, casi siempre los factores de frecuencia poseen un error considerable, también es común,²⁶ que las energías de activación sean muy precisas.

C) Precisión de Valores Calculados

c. 1) Error entre Valores de Máxima Probabilidad..

La ecuación (17) y los valores numéricos contenidos en las ecuaciones (23), (24), (25) y (26) permiten evaluar la constante de velocidad de reacción, de mayor probabilidad para "x" y para "y" y al efectuar lo anteriormente explicado, puede obtenerse el error entre los valores de la constante de ve-

locidad de reacción, de máxima probabilidad.

Lo descrito en el párrafo anterior, se llevó a efecto en el presente estudio, según lo muestra la tabla II, a partir de la cual se puede aseverar, que mediante los parámetros cinéticos determinados numéricamente en el presente estudio, el error absoluto medio de predicción, de la constante de velocidad de reacción en análisis, es 0.78%; valor que resulta ser satisfactorio.

c. 2) Error mediante el método diferencial de cálculo de errores.

Debido a la magnitud numérica de las variables físicas, que intervienen en el presente estudio, resulta acertado calcular únicamente el error porcentual, mediante el método diferencial, ya que, como se mostrará a continuación; este error es afectado por la temperatura absoluta, en una cantidad mínima.

$$R = 1.9872 \text{ cal/gmol}^\circ\text{K}$$

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$$

$$E_{ax} = 10,480 \quad E_{ay} = 10,800$$

$$A_x = 0.786 \times 10^6 \quad A_y = 1.358 \times 10^6$$

|ξ|

$$\frac{k_y - k_x}{2}$$

$$\frac{k_x + k_y}{2}$$

T °K	k _x seg ⁻¹	k _y seg ⁻¹	k _{cal} seg ⁻¹	$\frac{k_y - k_x}{2}$ $\frac{k_x + k_y}{2}$
288	0.008658192	0.0087655426	0.008712 ± 0.000054	0.61611705
293	0.011947628	0.0119809001	0.011964 ± 0.000017	0.13904825
298	0.016309590	0.0162048883	0.016257 ± 0.000052	0.32201838
303	0.022036553	0.0217007147	0.021870 ± 0.000170	0.76785545
308	0.029484974	0.0287861930	0.029140 ± 0.000350	1.19918791
313	0.039085679	0.3784199200	0.038460 ± 0.000620	1.61669757

Tabla II. Precisión de las constantes de velocidad de la reacción de Janovsky sobre: 2,4 dinitro naftil fenil éter. T.—Temperatura °K; k.—Valores más probables con respecto a "y" y a "x" de las constantes de velocidad de reacción. k_{cal}.—Constante de velocidad de reacción con su intervalo de certidumbre. |ξ|.—Error absoluto.

Diferenciando la ecuación (18) con respecto a los parámetros cinéticos que ella involucra:

$$\frac{dk}{k} = \frac{dA}{A} - \frac{dEa}{RT} \quad (31)$$

Pasando el operador diferencial al operador delta, o sea, el operador incremento finito y multiplicando por 100, se tendrá:

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)100 = \frac{\Delta A}{A} - \frac{\Delta Ea}{RT} \quad 100 \quad (32)$$

Teorema.—Al calcular errores por el método de cambio del operador diferencial al operador incremento finito; si se desea utilizar el valor absoluto de los incrementos, los signos negativos de los monomios, deben cambiarse a positivos, para evitar minimización de errores, debido a signos.

Debe enfatizarse que el teorema anterior puede no considerarse si en (32), “ ΔA ” y “ ΔEa ” se consideran con signos “más o menos”.

Aplicando el teorema anterior a la ecuación (32) se obtendrá:

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)100 = \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta Ea}{RT}\right)100 \quad (33)$$

Aplicando a (33) los valores de “ ΔA ” y “ ΔEa ”, contenidos en las ecuaciones (28) y (30) y efectuando el cálculo a una temperatura de 288°K; típica del fenómeno cinético analizado en el presente estudio, se tendrá:

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)100 = \left(\frac{0.286 \times 10^6}{1.072 \times 10^6} + \frac{0.16}{1.9872 \times 288}\right)100 \quad (34)$$

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)100 = (0.26679 + 0.00028)100 \quad (35)$$

De la observación de las ecuaciones (33) y (35), se desprende que el término que contiene la temperatura $\Delta Ea/RT$, es despreciable en el presente caso cinético, para efectos de calcular el error relativo porcentual.

Debido a lo estipulado en el párrafo anterior, la ecuación (35) hace consecuente, que en el rango de temperatura analizado en el presente estudio, el error relativo porcentual de la constante de velocidad de la reacción de Janovsky, sobre 2, 4 dinitro naftil fenil éter, sería:

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)100 = 26.71\% \quad (36)$$

Este valor discrepa notablemente con el obtenido en el inciso “C.-1” de esta parte IV del presente estudio en donde se estipula que el error entre los valores más probables del parámetro “ k ” es 0.78%.

D) Discusión de la Antítesis

El conflicto expresado en el párrafo anterior, se resuelve mediante un análisis minucioso, del método diferencial de determinación de errores, para el caso de la ecuación (18), o sea, la forma lineal de la ecuación de Arrhenius.^{3,17}

El origen de un error porcentual alto en el factor de frecuencia, “ A ”, como el reportado en los párrafos siguientes a la ecuación (28), es debido a que en el diagrama de Arrhenius^{3,17} o sea, en la figura 2, las intersecciones al origen son bastante próximas, para el caso cinético en análisis, son las siguientes:

$$\ln A_x = 13.5743 \quad (37)$$

$$\ln A_y = 14.1213 \quad (38)$$

De las ecuaciones (37) y (38), resulta fácil determinar, que el error en la intersección, obtenido en el presente estudio es 3.95%. Sin embargo al sacar antilogaritmos de los valores numéricos presentados por las ecuaciones (37) y (38), se obtienen los factores de frecuencia contenidos en las ecuacio-

nes (23) y (25); que, sí presentan un error considerable de 26.68%.

De lo postulado anteriormente, se desprende que se obtendrá una buena precisión en la predicción de la constante de velocidad de reacción, siempre que se use " A_x " con " E_{ax} "; o, " A_y " con " E_{ay} ", pero no, se deben usar combinaciones de ellas, pues el error de las predicciones de " k " aumentará mucho.

Apoyan la explicación dada en el párrafo anterior, los hechos de que:

1. Los puntos de la figura 2 y en general, de la mayoría de los diagramas de Arrhenius,^{3,17} existentes en la literatura,^{17,18,21,22} se aproximan bastante a las rectas de máxima probabilidad.
2. Puede hacerse la prueba de calcular una constante de velocidad de reacción, con " E_{ax} " y " A_y " y en la mayoría de los casos se obtendrá un valor numérico francamente disparatado, con respecto a la experiencia, no siendo así, si ello, se lleva a cabo según lo establecido en el párrafo anterior, a estos dos hechos de apoyo.

El análisis realizado en este inciso D, de esta parte IV del presente estudio, permite establecer que existe una falla en el método diferencial de cálculo de errores; cuando se aplica éste a la ecuación de Arrhenius^{3,17} y que la forma funcional de Arrhenius,^{3,17} predice satisfactoriamente las constantes de velocidad de la reacción de Janovsky, sobre el 2, 4 dinitro naftil fenil éter, no obstante lo elevado del error en su factor de frecuencia, debiéndose enfatizar que es necesario usar: " E_{ax} " con " A_x ", o, " E_{ay} " con " A_y " y de ninguna manera una combinación de los parámetros antes mencionados.

CONCLUSIONES

1. La ecuación de Arrhenius,^{3,17} resulta satisfactoria para la predicción de valores de la constante de velocidad, de la reacción de Janovsky,² sobre 2, 4 dinitro naftil fenil éter, siendo el error esperado de $\pm 0.78\%$.

2. El análisis numérico efectuado en el presente estudio, mostró que el método diferencial de determinación de errores,²³ no es aplicable a la ecuación de Arrhenius^{3,17} ya que, permite calcular errores, no observados en las pruebas experimentales y que son anormalmente altos.
3. Para predecir correctamente una constante de velocidad de reacción con la ecuación de Arrhenius,^{3,17} deberá usarse " A_x " en conjunto con " E_{ax} " o, " A_y " en conjunto con " E_{ay} "; pero no debe usarse una mezcla de parámetros.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lehmann, F., P.A., y Ciurlizza, G.A., *Rev. Latino Amer. Quím.* 5, 143, (1974)
2. Janovsky, J.V. y Eeer, L. *Chem. Ber.* 19. 2155 (1886).
3. Arrhenius, S., *Z. Physik. Chem.*, 4, 226 (1889).
4. Reissert, A., *Chem. Ber.* 37, 831 (1904).
5. Gitis, S.S., *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 27, 1894 (1929).
6. Camback, R., *Farm. Revrs.* 48, 234 (1949).
7. FyFe, C.A., and Foster., R., *Chem. Commun.* 1219 (1967).
8. Fendler, J.H., Fendler, E.J., Brne, W.E., and Griffiin, C.E., *J. Org. Chem.*, 33, 977 (1968).
9. Kimura, M., Kawata, M., y Nakadate, M., *Chem. and Ind.* 2065 (1955).
10. Nakamura, Y., *J. Food. Hrg. Soc. Japan*, 10, 272 (1969).
11. Tanaka, A., and Fujimoto, Y., *Arg. Biol. Chem.*, 38, 1575 (1974).
12. Bruce, R., B., and Howard, J.W., *Anal. Chem.*, 28 1973 (1956).
13. Haccke, F., and Cats., H., *Chem. Weekbl.*, 53 609 (1957).
14. Lehmann, F., P.A., y Ciurlizza, G.A., *Rev. Soc. Quím. Méx.* 16, 78 (1972).
15. Perry, J.H. "Chemical Engineers" Hand boock", 4 th edition. pág. 1-25. (1963).
16. Ciurlizza, G.A., y Lehmann, F., P.A., *Rev. Soc. Quím. Méx.* 18 155 (1974).
17. Laidler, K.J. "Chemical Kinetics". McGraw-Hill. pág. 53 (1965).
18. Hougen, O.A., and Watson, K.M., "Chemical Procers Principles". John Wiley. pág. 1938 (1947).
19. Dixon and Massey. "Introducción al Análisis Estadístico". McGraw Hill. pág. 185 (1977).
20. Ostle, B., "Estadística Aplicada". Editorial Limsa. pág. 185 (1977).

21. Wallas, S.M., "Cinética de las Reacciones Químicas" Editorial Aguilar Págs. 15, 16 (1965).
22. Laidler, K.J., "Cinética de Reacciones" Editorial Alambra, Tomo I, pág. 210 (1971).
23. Granville, W.A., "Cálculo Diferencial e Integral" Editorial U.T.E.H.A. pág. 166 (1952).
24. Dr. Alfredo Ramírez Suárez, Comunicación Personal. XVI Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, I.M.I.T., Octubre de 1976.
25. Ing. Carlos Gómez Mayorga, Comunicación Personal XVI Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, I.M.I.T., Octubre de 1976.
26. IV Simposium Ibero-Americano de Catálisis., Convenciones extra conferencias, noviembre de 1974. Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F.