

115
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

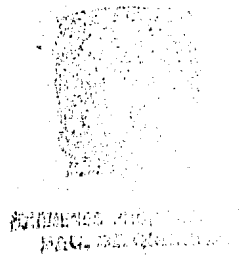
**ANALISIS DE LAS TEORIAS DESARROLLADAS PARA LA
PREDICCION DE RAPIDEZ DE REACCION Y PROPOSICION
DE UN MODELO MATEMATICO PARA LA CONSTANTE
CINETICA**

T E S I S

FRANCISCO JAVIER ZAMUDIO RODRIGUEZ

INGENIERO QUIMICO

1985





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

Introducción	1
Generalidades de cinética química	2
Estimación de parámetros	9
Teorías para predecir velocidades de reacción	10
Algoritmo y sistema de cálculo para la - - estimación de parámetros	20
Utilización del sistema de cálculo para la - estimación de parámetros	30
Análisis del comportamiento de cada modelo	37
Conclusiones y recomendaciones	49
Bibliografía	51

Introducción

En los procesos que involucran cambios químicos es importante disponer de modelos matemáticos que predigan un valor aproximado al real de la rapidez de reacción.

Mediante una revisión exhaustiva de los parámetros cinéticos se encontraron diversos modelos para calcular la constante cinética, de la cual surgió la pregunta sobre qué modelo sería el más adecuado para ser utilizado en los cálculos relacionados con el diseño de los equipos de procesos.

La tendencia actual es mejorar la predicción de propiedades físicas y químicas de dichas relaciones, por lo que, surgió la idea de analizar las teorías sobre la rapidez de reacción para tratar de encontrar un modelo apropiado.

1.- Objetivos

Los puntos a alcanzar en la presente tesis son los siguientes :

- a) Comparar las tres teorías clásicas* sobre rapidez de reacción.
- b) Proponer un modelo generalizado que represente a las tres teorías mediante el análisis de los modelos matemáticos de cada una de ellas.
- c) Formular un modelo general y desarrollar el algoritmo de estimación de parámetros de este modelo de manera que dé menor error con respecto a los modelos individuales de las tres teorías.

2.- Plan de actividades a realizar para el logro de los objetivos.

- a) Formulación del modelo generalizado
- b) Desarrollo del algoritmo para la estimación de parámetros.
- c) Recopilación de datos reportados en la bibliografía.
- d) Estimación de parámetros en las muestras recopiladas.
- e) Obtención de conclusiones.

3.- Conceptos básicos para el desarrollo de este trabajo.

- 1) Generalidades de cinética química.
- 2) Generalidades de estimación de parámetros.
- 3) Análisis de las tres teorías sobre rapidez de reacción.

* Se calificó de clásicas a las teorías de Arrhenius (δ complejo activado), de colisiones y del estado de transición.

I.- Generalidades de cinética química

Introducción a la cinética química.

En física, la ciencia del movimiento tiene el término " dinámica ", que estudia los cuerpos en movimiento y se subdivide en :

Cinemática.-Estudia la geometría del movimiento para relacionar el desplazamiento, la velocidad, la aceleración y el tiempo; sin tomar en cuenta las causas del movimiento.

Cinética.- Estudia la relación entre las fuerzas que actúan sobre un cuerpo la masa del cuerpo y el movimiento del mismo; permite predecir el movimiento debido a las fuerzas necesarias para producirlo.¹

Mientras que, la cinética química estudia la rapidez de reacción, así como, los factores que influyen en dicha rapidez. Por lo que, la cinética química puede también llamarse " dinámica química ".

La cinética química define el término " rapidez " como el cambio de número de moles de un componente con respecto al tiempo por unidad de volumen de la mezcla reaccionante con base en los mecanismos de reacción.

La dinámica química analiza los puntos en movimiento, en contraste con la termodinámica química, que sólo estudia puntos estáticos puesto que sólo le interesan los puntos inicial y final de un sistema, donde los mecanismos de conversión del mismo, de un estado a otro y el tiempo carecen de importancia (el tiempo no es una variable de la termodinámica química). El aspecto más importante de esta última, es el estado de equilibrio, por lo que investiga las condiciones al equilibrio.

A la cinética química le conciernen fundamentalmente los detalles del proceso cuando un sistema pasa de un estado a otro con un tiempo de transición requerido.

El análisis de los cambios de concentración y temperatura con respecto al tiempo conduce al cálculo de conversiones de reactivos a productos en función del tiempo de proceso.

Para las reacciones reversibles mediante la aplicación de la ley de acción de masas se pueden predecir las condiciones de un estado de equilibrio con respecto a las propiedades cinéticas a través de la cinética química.²

Paralelamente, la cinética y la termodinámica están apoyadas en la teoría de la mecánica estadística y la teoría cinético-molecular con la predicción-

alternativa de los fenómenos a nivel microscópico en términos de átomos y estructuras moleculares y dinámicas.

En el análisis de un fenómeno químico se conjugan propiedades estáticas y propiedades dinámicas, por lo que es necesario aplicar tanto conceptos de termodinámica química como de cinética química.

1.1.- Rapidez de Reacción ²

La rapidez de reacción se expresa como el número de unidades de masa de alguna de las sustancias participantes (reactivas) que se forma o se transforma por unidad de tiempo y por unidad de volumen.

Quando el volumen del sistema reaccionante permanece constante, la rapidez es igual a la variación de la concentración por unidad de tiempo.

Matemáticamente, estas definiciones se expresan así :

$$r = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad 1.1.1$$

donde r se calcula para sistemas de volumen variable .

$$y \quad r = - \frac{d(n/V)}{dt} = - \frac{dC}{dt} \quad 1.1.2.$$

La ecuación 1.1.2. determina r en sistemas a volumen constante.

En las dos ecuaciones anteriores, el valor de N representa el número de moléculas reactivas presentes en el tiempo t .

Si $x = n_0 - n$ es la cantidad transformada de moléculas reactantes. La rapidez en función del tiempo es :

$$r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad 1.1.3$$

Para algunos tipos de reacciones es posible separar los efectos debidos a las cantidades n_i de los de otras variables; en estas condiciones, la ecuación cinética puede escribirse como :

$$r = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = k f (n_a, n_b, \dots) \quad 1.1.4$$

donde el término k se denomina velocidad específica de reacción, coeficiente de rapidez o constante de rapidez.

* n_i son moles de reactivos

Por definición, esta constante es independiente de las masas de las sustancias participantes, pero depende de todas las demás variables que influyen en la rapidez de reacción. Sin embargo, cuando las condiciones de operación son tales que los gases o disoluciones considerados no se comportan idealmente el valor de k también depende de las concentraciones.

1.2.- Propiedades termodinámicas fundamentales para el desarrollo de una reacción química.

1.2.1.- Calor de reacción.^{3,4,5}

El calor de reacción se define como el calor liberado ó absorbido cuando los reactivos se transforman en productos, o bien, como de entalpía cuando el sistema reaccionante se transforma de estado inicial (reactivos) al estado final (productos).

Se puede calcular el calor de cualquier reacción mediante los calores de formación o los calores de combustión de los productos y los reactivos.

$$\text{Sea } \Delta H_T = \Delta H_f \text{ productos} - \Delta H_f \text{ reactivos} \quad 1.2.1.1.$$

donde ΔH_f son los calores de formación de los productos y de los reactivos.

$$\text{Y sea } \Delta H_T = \Delta H_c \text{ reactivos} - \Delta H_c \text{ productos} \quad 1.2.1.2.$$

donde ΔH_c son los calores de combustión de los reactivos y de los productos.

Las ecuaciones 1.2.1.1. y 1.2.1.2 son equivalentes.

La variación del calor de reacción con la temperatura depende de la diferencia de capacidades caloríficas molares de los productos y los reactivos.

La siguiente ecuación relaciona el ΔH a cualquier temperatura con el valor conocido a la temperatura T_0 :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT \quad 1.2.1.3$$

donde : $C_p = \sum (N_i C_{pi})_{\text{prod.}} - \sum (N_i C_{pi})_{\text{react.}}$ 1.2.1.4

Si se conocen los valores de C_p para los reactivos y productos dentro del intervalo de temperaturas T_0 a T , en lugar de la ecuación 1.2.1.1 se usa la siguiente ecuación :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \sum (N_i C_{pi})_{\text{prod.}} (T - T_0) - \sum (N_i C_{pi})_{\text{react.}} (T - T_0) \quad 1.2.1.5$$

El efecto de la presión sobre el calor de reacción para sistemas gaseosos depende de la desviación del comportamiento de los componentes con respecto a los gases ideales.

Si los reactivos y los productos se comportan como gases ideales, el efecto de la presión es nulo. Aún para los sistemas que presentan poca desviación con respecto al estado ideal, el efecto de la presión es pequeño, o bien para sistemas a presiones menores de diez atmósferas.

Los detalles de los métodos para calcular los efectos de la temperatura y la presión pueden encontrarse en los textos de termodinámica.

1.2.2.- Equilibrio químico. 3,4,5

Quando una reacción se verifica en el equilibrio, la temperatura y la presión permanecen constantes y el cambio de energía libre es cero. Esto se puede emplear para desarrollar la siguiente relación entre el cambio de energía libre normal (ΔF°) y la constante de equilibrio.

$$\Delta F^\circ = - RT \ln k \quad 1.2.2.1$$

La variación de energía libre normal es la diferencia de energías libres entre los productos y los reactivos, donde cada especie se considera en su estado normal.

Estos estados normales se seleccionan de tal manera que la evaluación de la energía libre sea lo más simple posible. Por ejemplo, el estado normal para los gases es generalmente el que corresponde a una fugacidad unitaria a la temperatura de la reacción. Si el gas es ideal, el estado normal es una atmósfera de presión.

La constante de equilibrio se define en términos de las actividades (a_i) de los reactivos y los productos en equilibrio. Para una reacción general:



la constante de equilibrio es :
$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad 1.2.2.3$$

Aquí las actividades se refieren a las condiciones de equilibrio en la mezcla reaccionante y se definen como la relación de la fugacidad de la mezcla en equilibrio con la fugacidad del estado normal; es decir :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\sigma} \quad 1.2.2.4$$

Para reacciones gaseosas con un estado normal de fugacidad unitaria la expresión de la constante de equilibrio se transforma en :

$$K = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad 1.2.2.5$$

Si los gases obedecen la ley de los gases ideales, la fugacidad del compuesto es igual a la presión parcial p_i y la ecuación 1.2.2.5 se reduce a :

$$K = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad 1.2.2.6$$

La relación que existe entre la presión parcial del compuesto i y la presión total (P_t) está marcada por la fracción molar del componente (Y_i) de la siguiente manera :

$$p_i = P_t Y_i \quad 1.2.2.7$$

En muchas ocasiones no se justifica suponer que los gases se comportan idealmente y resulta necesario evaluar las fugacidades.

Por lo general, sólo se conoce la fugacidad del componente puro y en este caso se plantean suposiciones con respecto al comportamiento de la mezcla-reaccionante.

La suposición más simple consiste en considerar que la mezcla se comporta como una solución ideal. Entonces, la fugacidad en el equilibrio está relacionada con la fugacidad del componente puro (f') a la misma presión y temperatura por medio de :

$$f_i = f' Y_i \quad 1.2.2.8$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 1.2.2.5 se obtienen las ecuaciones para la constante de equilibrio en términos de las fugacidades de los componentes puros y de la composición de la mezcla en equilibrio.

$$K = \frac{(f'_C)^c (f'_D)^d}{(f'_A)^a (f'_B)^b} K_y \quad 1.2.2.9$$

donde :

$$K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \quad 1.2.2.10$$

Frecuentemente se usa la cantidad K_p en las reacciones gaseosas como :

$$K_p = \frac{(Y_C P_t)^c (Y_D P_t)^d}{(Y_A P_t)^a (Y_B P_t)^b} = K_y P_t^{(c+d) - (a+b)} \quad 1.2.2.11$$

La ecuación 1.2.2.6 indica que $K = K_p$ para una mezcla reaccionante de gases ideales. También se puede emplear la ecuación 1.2.2.11 para sistemas no ideales, mediante el cálculo de K_y mostrada por la ecuación 1.2.2.10. Sin embargo, K_p ya no es igual a K dada por la ecuación 1.2.2.1, porque influye el valor de K_y .

La ecuación 1.2.2.9 permite evaluar la relación de composiciones K_y en términos de la constante de equilibrio. Este es un paso necesario para evaluar la conversión de equilibrio a partir de datos de energías libres.

Las etapas del proceso de evaluación son las siguientes :

- 1) Evaluación de ΔF°
- 2) Determinación de la constante de equilibrio K mediante la ecuación 1.2.2.1.
- 3) Obtención de K_y a partir de la ecuación 1.2.2.9
- 4) Cálculo de la conversión a partir de K_y .

La primera y segunda etapas de cálculos requieren de datos termodinámicos - que están publicados en la bibliografía.

Generalmente es necesario calcular el efecto de la temperatura sobre el ΔF° para poder obtener la constante de equilibrio en las condiciones de la reacción .

$$\frac{d (\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad 1.2.2.12$$

donde el ΔH° es el cambio de entalpía en estado normal para la reacción considerada.

II.- Estimación de parámetros. ⁶

El objetivo de estas técnicas es el de cuantificar el valor de los parámetros de un determinado modelo.

Existen varias técnicas para la estimación de parámetros de las cuales debido a su versatilidad, se prefiere la técnica de mínimos cuadrados; que consiste en estimar el valor de los parámetros para un modelo propuesto, de manera que el valor calculado de la variable dependiente dé un mínimo error comparado con el valor experimental correspondiente en dicho modelo.

Bajo esta técnica existirán dos valores de la variable dependiente para un valor determinado de la (s) variable (s) independiente (s). Tales valores dependientes serán el valor experimental y el calculado por el modelo.

Sea Y_i el valor experimental de la variable dependiente para el dato de la variable independiente X_i .

Sea Y_{ic} el valor calculado de la variable dependiente para la misma X_i .

El error definido por mínimos cuadrados es :

$$\text{Error} = \sum_{i=1}^N (Y_i - Y_{ic})^2 \quad 2.3.1.$$

N es el número de datos experimentales de Y .

La técnica de mínimos cuadrados aplicada a un modelo de la forma :

$$Y_{ic} = a_0 + a_1 X_{1i} + a_2 X_{2i} + \dots + a_m X_{mi} \quad 2.3.2$$

Establece un procedimiento de cálculo tal que a_0, a_1, \dots, a_m tomen valores para minimizar el error.

Donde a_0, a_1, \dots, a_m son los parámetros a estimar para este modelo y $X_{1i}, X_{2i}, \dots, X_{mi}$ son los valores de las m variables independientes evaluadas en el punto i .

Este procedimiento es mostrado y utilizado en el Capítulo IV.

III.- Teorías para predecir velocidades de reacción.

Con el objeto de poder diseñar un reactor en el cual se lleve a cabo cierta reacción química es necesario conocer el modelo de la rapidez global de reacción, característico de los compuestos químicos que estén involucrados.

Existen muchos procedimientos para predecir el comportamiento de un proceso químico apoyados en las teorías sobre mecanismos de reacción, donde se desglosa un proceso global de reacción en pasos elementales que se llevan a cabo en forma secuencial.

Mediante la propuesta de modelos de rapidez para cada paso se puede formular un modelo global representativo de todo el proceso.

Las teorías desarrolladas para las reacciones químicas que se efectúan en una sola fase (sistema homogéneo) proponen que la rapidez global de una reacción irreversible esté representada por una ecuación de la forma :

$$r = k C_1^{a_1} C_2^{a_2} C_3^{a_3} \dots$$

En este caso k es llamada constante cinética; C_1, C_2, C_3, \dots son las concentraciones de los reactivos; y a_1, a_2, a_3, \dots son el orden de cada reactivo.

De manera similar, la rapidez global de una reacción reversible está representada por la siguiente ecuación :

$$r = k_1 C_{r_1}^{a_1} C_{r_2}^{a_2} \dots C_{r_n}^{a_n} - k_2 C_{p_1}^{b_1} C_{p_2}^{b_2} \dots C_{p_m}^{b_m}$$

en la cual r_1, r_2, \dots, r_n identifican a cada reactivo y p_1, p_2, \dots, p_m identifican a cada uno de los productos. ³

Entre las teorías desarrolladas para medir la velocidad de reacción se encuentran las siguientes tres :

- 1.- Teoría de Arrhenius (ó complejo activado)
- 2.- Teoría de colisiones.
- 3.- Teoría del estado de transición.

3.1.-Teoría de Arrhenius (ó complejo activado). 5,7

En el año de 1889, S. Arrhenius desarrolló sus conceptos sobre la variación de la velocidad con respecto a la temperatura, mediante razonamientos termo dinámicos.

Arrhenius observó que al aumentar la temperatura aumentaba la rapidez de reacción y al revés, al disminuir la temperatura disminuye la velocidad de reacción.

Esto implicaba que al suministrar energía térmica al sistema se incrementaría el número de colisiones entre las moléculas, además dedujo que no todas las colisiones entre moléculas eran fuente para un proceso de transformación química, es decir, sólo ciertas colisiones (las moléculas que poseían energía necesaria) provocarían un fenómeno químico.

Concluyó que de todas las colisiones sólo una fracción de ellas era efectiva.

Se le denomina energía de activación al umbral que deben tener las moléculas en el momento de la colisión para que se transformen químicamente.

La ley de distribución de Boltzmann establece qué número de moléculas (n_i) poseen una energía E_i a una temperatura T para un conjunto total de moléculas

$$n_T : n_i = n_T e^{-E_i/RT} \quad 3.1.1$$

Y la fracción de moléculas (con respecto al total) que poseen energía E_i es:

$$\frac{n_i}{n_T} = e^{-E_i/RT} \quad 3.1.2$$

Si n_{E_a} es el número de moléculas con energía suficiente para la transformación química y E_a es la energía de activación, entonces :

$$\frac{n_{E_a}}{n_T} = e^{-E_a/RT} \quad 3.1.3$$

representa la fracción de moléculas capaz de llevar a cabo una reacción química.

Si se considera que la rapidez de reacción (r) es proporcional a n_{E_a} ,

$$\text{entonces : } r = k n_{E_a} \quad 3.1.4$$

en donde k es la constante de proporcionalidad. De lo anterior se obtiene :

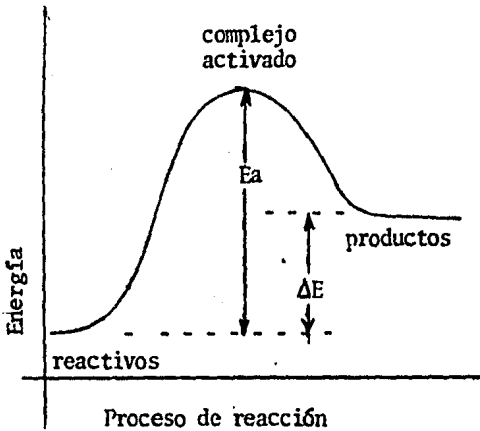
$$r = k n_T e^{-E_a/RT} \quad 3.1.5$$

En consecuencia n_T será una medida de la concentración total de reactivos.

En combinación con esta teoría se consideró que las moléculas energizadas no se encontraban en forma individual, sino que constituían una especie de complejo al cual se le llamó complejo activado, mediante el cual se produirá la transformación química.

A dicho complejo activado se le consideró como una especie diferente al de los reactivos y productos.

De acuerdo con la teoría de Arrhenius, el proceso de reacción se puede observar en un diagrama de energía como el de la forma siguiente :



El ΔE es el cambio de energía de la reacción.

Figura 1

3.2.- Teoría de colisiones.⁷

Esta teoría se apoya en la teoría cinética de los gases para predecir el número total de colisiones entre las moléculas. En ella se analiza la frecuencia de colisiones moleculares de los reactivos para determinar qué colisiones poseen la energía suficiente para dar lugar a productos.

La teoría de colisiones se presentará con la reacción simple :



La rapidez de reacción en términos de la desaparición del reactivo A es :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \qquad 3.2.2$$

De acuerdo con la teoría cinética de los gases, la frecuencia de colisiones de una molécula está representada por :

$$z_1 = \pi \sqrt{2} \sigma^2 \bar{v} n' \quad 3.2.3$$

donde σ es el diámetro de colisión de una molécula, \bar{v} es la velocidad molecular promedio y n' es el número de moléculas por unidad de volumen.

Al multiplicar el número de colisiones z_1 por el número total de moléculas n' contenidas en una unidad de volumen se obtiene el número total de colisiones por unidad de tiempo y por unidad de volumen :

$$z = z_1 n' = \pi \sqrt{2} \sigma^2 \bar{v} (n')^2 \quad 3.2.4$$

En esta última ecuación está considerada dos veces una misma colisión, es decir, si A_1 choca con A_2 , la ecuación anterior está incluyendo el choque de A_1 con A_2 y el de A_2 con A_1 . Por lo tanto, el número de colisiones totales deberá ser la mitad del número calculado por la ecuación anterior y en consecuencia :

$$z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma^2 \bar{v} (n')^2 \quad 3.2.5$$

De la ecuación 2.3.2 se obtiene :

$$k = \frac{-d[A]/dt}{[A]^2} = \frac{z}{(n')^2} \quad 3.2.6$$

De donde finalmente se tiene :

$$k = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma^2 \bar{v} \quad 3.2.7$$

cuyas unidades son volumen por molécula y por unidad de tiempo.

El valor de \bar{v} se conoce mediante la teoría cinética de los gases :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \quad 3.2.8$$

en la cual M es el peso molecular del gas y R es la constante general de los gases.

Sustituyendo el valor de \bar{v} en la ecuación 3.2.7 dá :

$$k = 2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \sigma^2 \quad 3.2.9$$

El valor de la constante estimada con la ecuación 3.2.9 es alto en comparación con el valor experimental correspondiente. Esto se debe a que nuevamente, tal como se consideró en la teoría anterior no todas las colisiones moleculares poseen la energía suficiente para dar lugar a una reacción química.

La fracción de moléculas reactivas con energía suficiente para dar lugar al producto se puede estimar mediante la ley de distribución de Boltzmann.

Si el número de colisiones se multiplica por dicha fracción resulta :

fracción de moléculas con energía suficiente = $e^{-E_a/RT}$, en donde E_a es la energía de activación.

$$\text{Si : } Z = \frac{\text{número de colisiones}}{\text{volumen} \cdot \text{tiempo}}$$

$$\text{y : } Z^* = \frac{\text{número de colisiones efectivas para la reacción}}{\text{volumen} \cdot \text{tiempo}}$$

entonces : $Z^* = Z \cdot (\text{fracción de moléculas con energía suficiente})$

$$\text{o } Z^* = Z \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\text{por lo tanto : } Z^* = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma^2 V (n)^2 e^{-E_a/RT} \quad 3.2.10$$

$$\text{finalmente : } k = 2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \sigma^2 e^{-E_a/RT} \quad 3.2.11$$

El valor predicho por la ecuación 3.2.11 aún es alto comparado con los datos experimentales; esto se justifica en el desarrollo de esta teoría mediante efectos estéricos (resistencias adicionales a la reacción debida a las configuraciones moleculares de los reactivos).

Si S representa al factor estérico, la constante cinética será calculada con la siguiente ecuación :

$$k = 2 S \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \sigma^2 e^{-E_a/RT} \quad 3.2.12$$

3.3.-Teoría del estado de transición.⁷

Hasta, la teoría de colisiones sufre cambios por diferentes causas .

La dificultad principal radica en el cálculo del factor estérico para una geometría molecular, por lo que sólo se consideran moléculas simples, y este factor se limita esencialmente a reacciones gaseosas en esta teoría.

La teoría del estado de transición fue postulada por Eyring, en ella trató las velocidades de reacción en términos de un equilibrio termodinámico entre los reactivos y el complejo activado.

El complejo activado es tratado como una especie química con propiedades termodinámicas definidas dentro de esta teoría.

La rapidez de reacción es simplemente el número de complejos activados que atraviesan la barrera de potencial por unidad de tiempo.

Dicha rapidez de reacción será la velocidad con la que los complejos activados desembocan en productos finales.

En esta teoría, la rapidez de descomposición del complejo activado (factor controlante de la velocidad de reacción) se puede escribir de la siguiente forma :

$$\text{rapidez} = \left(\begin{array}{c} \text{concentración} \\ \text{de moléculas} \\ \text{activadas} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{frecuencia de des-} \\ \text{composición de las} \\ \text{moléculas activadas} \end{array} \right) \quad 3.3.1$$

La frecuencia de descomposición del complejo activado se puede obtener con el siguiente argumento :

Un complejo activado se descompone cuando se suministra suficiente energía para que la unión del complejo se rompa. A este tipo de energía se le llama " energía vibracional ", la cual actúa sobre los átomos para que vibren con una gran amplitud, y hace que se rompa la unión.

Cuando desaparece el complejo activado, uno de estos grados de libertad vibracional se pierde y se convierte en translacional.

La energía vibracional medida para una unión en términos de la frecuencia de vibración, que resulta en la ruptura, se calcula por la ecuación de Planck; para un quantum de energía :

$$E_{\text{vib}} = h \nu \quad 3.3.2$$

A temperaturas relativamente altas (del ambiente o poco mayores) la energía vibracional cuantificada es :

$$E_{\text{vib}} = k_B T \quad 3.3.3$$

donde k_B es la constante de Boltzmann igual a R/N_0 (R es la constante general de los gases y N_0 el número de Avogadro).

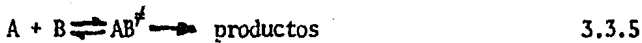
Iguando la ecuación 3.3.2 con la 3.3.3 y resolviendo para ν , la frecuencia vibracional en la ruptura del complejo activado es :

$$\nu = RT/Nh \quad 3.3.4$$

Esta cantidad ν es la frecuencia de descomposición del complejo activado para dar productos ó sea que, ν es la rapidez con la que el complejo activado pasa sobre la barrera del estado de transición, según el término de la ecuación 2.3.1

Para el cálculo de la concentración del complejo activado se supone que las especies que integran el complejo están en equilibrio con las moléculas reactivas.

Una reacción bimolecular simple puede ejemplificar esta teoría :



Los reactivos A y B se consideran en equilibrio con el complejo activado AB^\ddagger donde el símbolo \ddagger se usa para denotar el estado activado. Por lo que la constante de equilibrio puede expresarse como :

$$K^\ddagger = [AB^\ddagger] / ([A][B])$$

por lo que : $[AB^\ddagger] = K^\ddagger [A][B]$ 3.3.6

Cabe recordar que el complejo activado tiene una existencia efímera y por esto K^\ddagger no puede evaluarse directamente. Ahora bien, la introducción de K^\ddagger permite calcular la velocidad de reacción en términos de las funciones termodinámicas para el estado activado. La rapidez de reacción presentada antes, de acuerdo con la teoría del estado de transición es :

$$\text{rapidez} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt}$$

$$\text{rapidez} = \left(\begin{array}{l} \text{frecuencia de vibración dada} \\ \text{por la ruptura en la unión} \\ \text{del complejo activado} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración} \\ \text{del complejo} \\ \text{activado} \end{array} \right)$$

$$\text{rapidez} = \nu [AB^\ddagger] \quad 3.3.7$$

Sustituyendo la ecuación 3.3.4 y la 3.3.6 en la 3.3.7 se tiene :

$$\text{rapidez} = \frac{RT}{Nh} K^\ddagger \quad 3.3.8$$

Al comparar esta última ecuación con la forma expresada para una reacción - de segundo orden es claro, la constante de rapidez específica o constante- K está dada por :

$$k = \frac{RT}{Nh} K^\ddagger \quad 3.3.9$$

La constante de rapidez termodinámica se puede interpretar ahora en térmi- nos de la energía libre de activación ΔG^\ddagger , de la entalpía de activación ΔH^\ddagger y de la entropía de activación ΔS^\ddagger .

Estas cantidades representan la diferencia entre los valores de las funcio- nes termodinámicas respectivas del complejo activado y de los reactivos, - sin embargo, no hay forma de medir estas cantidades por la naturaleza tran- sitoria del complejo activado.

Ahora bien, la constante K^\ddagger podrá evaluarse en términos de ΔG^\ddagger como :

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad 3.3.10$$

y si además: $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$

$$\text{entonces : } K^\ddagger = e^{-\Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger/RT} = e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad 3.3.11$$

Al sustituir la ecuación 3.3.11 en la 3.3.9 se obtendrá la ecuación para - calcular la constante cinética :

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad 3.3.12$$

El valor ΔH^\ddagger puede expresarse en función de la energía de activación :

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E_{\text{int.}}^\ddagger + \Delta (PV)^\ddagger$$

donde el $\Delta E_{\text{int.}}^\ddagger$ interna es la energía de activación usada en las teoría ante- riores, entonces : $\Delta H^\ddagger = E_a + \Delta (PV)^\ddagger$

El $\Delta (PV)^\ddagger$ es pequeño para sólidos y líquidos dadas sus características de - incompresibilidad, en cambio, para los gases se tiene :

$$\Delta(PV)^{\ddagger} = PV \text{ complejo activado} - PV \text{ reactivos}$$

$$\Delta(PV)^{\ddagger} = n \text{ complejo activado} * RT - n \text{ reactivos} * RT$$

por lo tanto : $\Delta(PV)^{\ddagger} = \Delta n^{\ddagger} * RT$

donde Δn^{\ddagger} es el cambio de número de moles entre los reactivos y el complejo activado.

Al introducir estas últimas consideraciones en la ecuación 3.3.12, el cálculo de la constante cinética se obtiene mediante :

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\left(\frac{E_a + \Delta n^{\ddagger} RT}{RT}\right)}$$

o sea que : $k = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta n^{\ddagger}} e^{-E_a/RT}$ 3.3.13

Para la cual R, N y h son constantes; ΔS^{\ddagger} y Δn^{\ddagger} son parámetros característicos del sistema reaccionante.

3.4.- Modelo generalizado para la estimación de la constante cinética.

En síntesis, en las tres teorías para determinar la rapidez de reacción que se acaban de mencionar, las constantes de rapidez se puede obtener de la siguiente manera :

Teoría de Arrhenius o complejo activado : $k = A e^{-E_a/RT}$ 3.4.1

Teoría de colisiones : $k = 2S \left(\prod RT/M\right)^{1/2} \sigma^{-2} e^{-E_a/RT}$ 3.4.2

Teoría del estado de transición : $k = (RT/Nh)e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta n^{\ddagger}} e^{-E_a/RT}$ 3.4.3

Estas ecuaciones pueden modificarse agrupando términos, de tal manera que se obtengan ecuaciones equivalentes :

Teoría de Arrhenius ó complejo activado : $K = A e^{-E_a/RT}$ 3.4.4

Teoría de colisiones : $k = A' (T)^{1/2} e^{-E_a/RT}$ 3.4.5

Teoría del estado de transición : $k = A'' T e^{-E_a/RT}$ 3.4.6

donde :

$$A' = 2 S (\pi R/M)^{1/2} \sigma^{-2}, \text{ y } A'' = (R/Nh) e^{AS^{\#}/R} e^{-\Delta n^{\#}}$$

Las ecuaciones 3.4.4, 3.4.5 y 3.4.6 inducen a pensar en un modelo general cuya forma sea :

$$k = B_0 T^{B_2} e^{B_1/T} \quad 3.4.7$$

en donde B_0 , B_1 y B_2 son constantes.

Al expresar las cuatro ecuaciones anteriores en forma logarítmica se obtiene :

$$\ln k = \ln A - Ea/RT \quad 3.4.8$$

$$\ln k = \ln A' + \frac{1}{2} \ln T - Ea/RT \quad 3.4.9$$

$$\ln k = \ln A'' + \ln T - Ea/RT \quad 3.4.10$$

$$\ln k = \ln B_0 + B_2 \ln T + B_1/T \quad 3.4.11$$

La última ecuación representa a las tres ecuaciones anteriores con valores de $B_2 = 0$, $B_2 = 1/2$ y $B_2 = 1$ respectivamente y $B_1 = 1 Ea/R$

Este modelo corresponde a la ecuación de una línea recta en tres dimensiones donde :

$Y = \ln k$, $X_1 = 1/T$ y $X_2 = \ln T$ son las coordenadas del espacio euclidiano tridimensional.

Los parámetros característicos pueden calcularse mediante la técnica de mínimos cuadrados en modelos lineales para un conjunto de datos de k ante T .

La comparación de estos modelos se hará mediante el procesamiento de datos de k contra T recopilados de los textos mencionados en la bibliografía.

IV.- Algoritmo y sistema de cálculo para la estimación de parámetros.

En el capítulo anterior se obtuvo el siguiente modelo matemático generalizado :

$$\ln (k) = \ln (B\phi) + B_1/T + B_2 \ln (T)$$

$$\delta \quad Y = A\phi + A_1 X_1 + A_2 X_2$$

donde $y = \ln (k)$, $X_1 = 1/T$, $X_2 = \ln (T)$, $A\phi = \ln (B\phi)$, $A_1=B_1$ y $A_2=B_2$

para $B_2 = \emptyset, 1/2$ y 1

En este capítulo se estimarán los parámetros $A\phi$ y A_1 para los tres modelos matemáticos mediante el valor de A_2 ($\emptyset, 1/2$ y 1 respectivamente) y se evaluarán $A\phi, A_1$ y A_2 para el modelo generalizado que se propone en esta tesis .

4.1.- Algoritmo para la estimación de parámetros del modelo generalizado.

Con el objeto de minimizar el error entre la Y experimental y la Y calculada por el modelo se aplicará la técnica de mínimos cuadrados para todo el conjunto de datos.

Defínase el error total (E_T) como :

$$E_T = \sum_{i=1}^{ND} (Y_{\text{expi}} - Y_{\text{calei}})^2 \quad 4.1.1.$$

donde ND es el conjunto de datos experimentales

Por lo tanto :

$$E_T = \sum_{i=1}^{ND} (Y_{\text{expi}} - A\phi - A_1 X_{1i} - A_2 X_{2i})^2 \quad 4.1.2.$$

Para ciertos datos deben existir valores de $A\phi, A_1$ y A_2 que minimicen el error E_T .

De lo anterior se destaca que :

$$\partial E_T / \partial A\phi = \emptyset, \quad \partial E_T / \partial A_1 = \emptyset \quad \text{y} \quad \partial E_T / \partial A_2 = \emptyset \quad 4.1.3.$$

Al derivar E_T con respecto a A_i se obtienen :

$$\partial E_T / \partial A\phi = 2 \sum_{i=1}^{ND} (Y_{\text{expi}} - A\phi - A_1 X_{1i} - A_2 X_{2i}) \quad 4.1.4.$$

$$\partial E_T / \partial A_1 = 2 \sum_{i=1}^{ND} (Y_{\text{expi}} - A\phi - A_1 X_{1i} - A_2 X_{2i}) (- X_{1i}) \quad 4.1.5$$

$$\partial E_T / \partial A_2 = 2 \cdot \sum_{i=1}^{ND} (Y_{\text{expi}} - A_0 - A_1 X_{1i} - A_2 X_{2i}) (-X_{2i}) \quad 4.1.6$$

Al sustituir las derivadas parciales en 4.1.3 resulta el siguiente sistema de ecuaciones :

$$NDA_0 + A_1 \sum_{i=1}^{ND} X_{1i} + A_2 \sum_{i=1}^{ND} X_{2i} = \sum_{i=1}^{ND} Y_{\text{expi}} \quad 4.1.7$$

$$A_0 \sum_{i=1}^{ND} X_{1i} + A_1 \sum_{i=1}^{ND} X_{1i}^2 + A_2 \sum_{i=1}^{ND} X_{2i} = \sum_{i=1}^{ND} Y_{\text{expi}} X_{1i} \quad 4.1.8$$

$$A_0 \sum_{i=1}^{ND} X_{2i} + A_1 \sum_{i=1}^{ND} X_{1i} X_{2i} + A_2 \sum_{i=1}^{ND} X_{2i}^2 = \sum_{i=1}^{ND} Y_{\text{expi}} X_{2i} \quad 4.1.9$$

Este es un sistema de tres ecuaciones lineales cuyas incógnitas son A_0 , A_1 y A_2 donde ND es el número de datos experimentales.

Todas las sumas se pueden evaluar a partir de los datos experimentales.

Si A_2 toma valores específicos (0, 1/2 y 1), entonces la tercera ecuación deja de existir y los términos que contienen A_2 en las dos primeras ecuaciones deben transferirse al segundo miembro para manejarlos como datos, de esta manera las incógnitas se reducen a dos (A_0 y A_1).

El porcentaje de error máximo y la suma residual de cuadrados se calcularán para diferenciar los modelos y concluir cuál es el más representativo del cómputo de datos experimentales.

4.2.- Diagrama de flujo para el algoritmo de estimación de parámetros.

El programa de computación elaborado para la predicción de la constante cinética consta de tres secciones :

Sección 1.- Lectura de datos y estimación de parámetros para los cuatro modelos.

Modelo 1 : (Arrhenius ó complejo activado)

$$Y(1, i) = A_0(1) + A_1(1) * X_1(i) \quad 4.2.1.$$

Modelo 2 : (de colisiones)

$$Y(2, i) = A_0(2) + A_1(2) * X_1(i) + 1/2 * X_2(i) \quad 4.2.2.$$

Modelo 3 : (Del estado de transición)

$$Y(3, i) = A_0(3) + A_1(3) * X_1(i) + A_2(3) * X_2(i) \quad 4.2.3$$

Modelo 4 : (modelo general propuesto)

$$Y (4, i) = A_0 (4) + A_1 (4) * X_1 (i) + A_2 (4) * X_2 (i) \quad 4.2.4$$

Al finalizar esta sección, la computadora imprimirá los coeficientes A_0 , A_1 y A_2 para cada modelo.

Sección 2.- Mediante el uso de los coeficientes A_0 , A_1 y A_2 correspondientes, la computadora calculará las Y para cada modelo y además calculará el porcentaje de error en cada punto experimental.

Sea $PE (J, i)$ el porcentaje de error del modelo, entonces si PE de J en el punto i está definido como :

$$PE (J, i) = \frac{Y (J, i) - y(i)}{y (i)} * 100$$

en donde $Y (i)$ es la y para el punto experimental i y $Y (J, i)$ es la y calculada por el modelo j en el punto i .

También se evaluará la suma residual de cuadrados para cada modelo :

$$SR (J) = \sum_{i=1}^{ND} (Y (i) - Y (J, i))^2$$

Al concluir la sección, la computadora imprimirá :

$$X (i), Y (i), (Y (J, i), PE (J, i); J = 1, 4); i = 1, ND$$

Sección 3.- La computadora identificará cuál es el porcentaje de error máximo en cada modelo.

Al terminar esta sección, la computadora imprimirá la suma residual de cuadrados y el porcentaje de error máximo para cada modelo.

A continuación se anexan los diagramas de las tres secciones anteriores.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SECCION 1

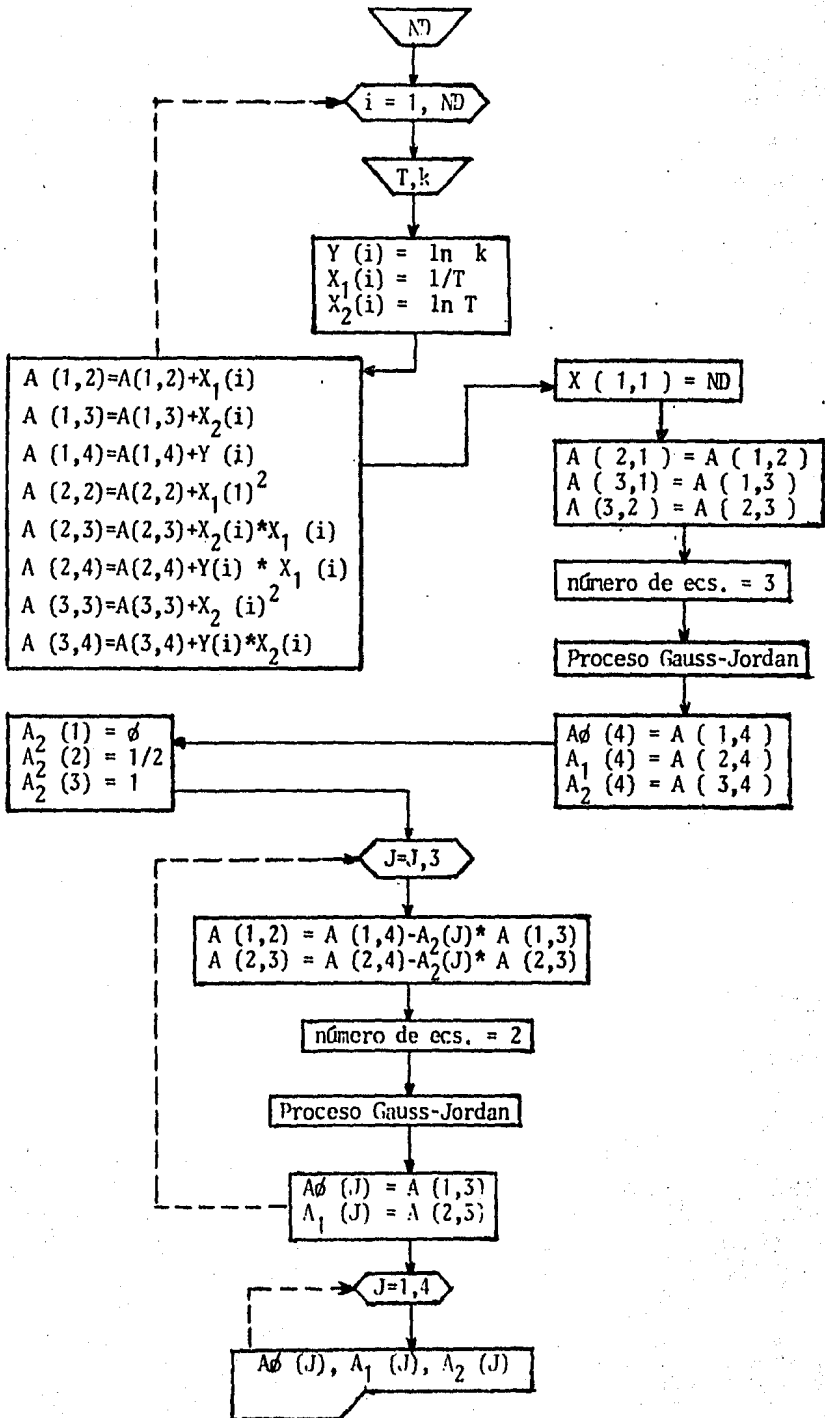


Diagrama de flujo de la sección 2

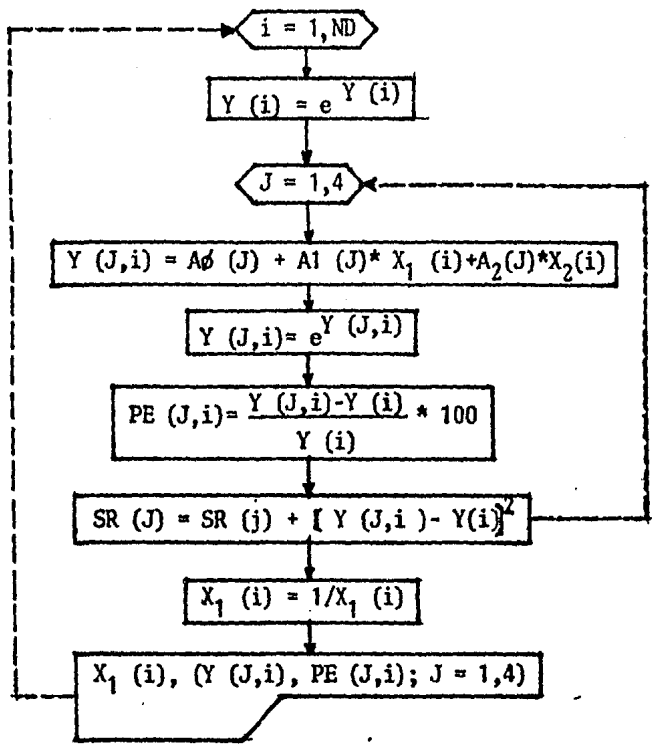
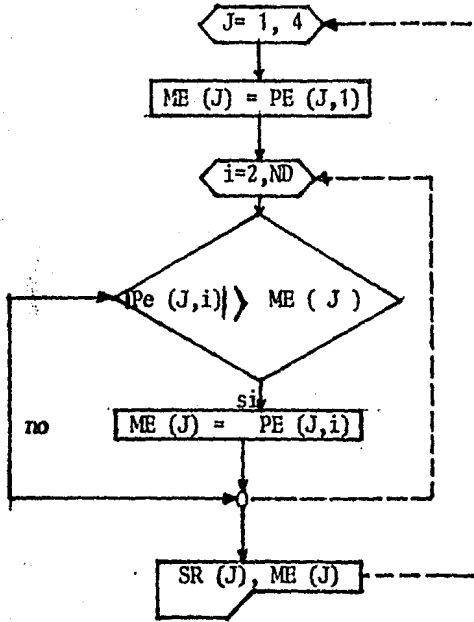


Diagrama de flujo de la sección 3



LOAD EVALUA CONSTANTES 1
JPRINT CHR\$(9)"65N"

J

ILIST

```

10 HOME : PRINT CHR$(4)"MAXFILES 5"
20 PRINT CHR$(4)"OPEN CONCLUSIONES1": PRINT CHR$(4)"OPEN CON
CLUSIONES2": PRINT CHR$(4)"OPEN CONCLUSIONES3"
30 PRINT CHR$(4)"OPEN SISTEMAS": PRINT CHR$(4)"READ SISTEMAS
": FOR I = 1 TO 7: INPUT A$: NEXT I
40 ONERR GOTO 880
50 PRINT CHR$(4)"READ SISTEMAS": INPUT RA$: INPUT ND: PRINT C
HR$(4)"PR#0": PRINT "ANALIZANDO ";RA$: PRINT
60 DIM Y(ND),X1(ND),X2(ND),A(3,4),A0(4),A1(4),A2(4),SR(4),PE(4,N
D),ME(4),YY(4,ND)
70 D$ = CHR$(4): PRINT D$"OPEN";RA$: PRINT D$"READ";RA$: FOR I
= 1 TO 7: INPUT A$: NEXT I
80 FOR I = 1 TO ND
90 INPUT T: INPUT K
100 PRINT D$"READ";RA$
110 Y(I) = LOG (K)
120 X1(I) = 1 / T
130 X2(I) = LOG (T)
140 A(1,2) = A(1,2) + X1(I)
150 A(1,3) = A(1,3) + X2(I)
160 A(1,4) = A(1,4) + Y(I)
170 A(2,2) = A(2,2) + X1(I) ^ 2
180 A(2,3) = A(2,3) + X2(I) * X1(I)
190 A(2,4) = A(2,4) + Y(I) * X1(I)
200 A(3,3) = A(3,3) + X2(I) ^ 2
210 A(3,4) = A(3,4) + Y(I) * X2(I)
220 NEXT I: PRINT D$"CLOSE";RA$
230 A(1,1) = ND
240 A(2,1) = A(1,2)
250 A(3,1) = A(1,3)
260 A(3,2) = A(2,3)
270 B1 = A(1,3):B2 = A(2,3)
280 N = 3: REM N=ND. DE ECUACIONES
290 GOSUB 650: REM PROCESO GAUSS JORDAN
300 A0(4) = B(1,4)
310 A1(4) = B(2,4)
320 A2(4) = B(3,4)
330 A2(1) = 0
340 A2(2) = 1 / 2
350 A2(3) = 1
360 FOR JJ = 1 TO 3
370 A(1,3) = A(1,4) - A2(JJ) * B1
380 A(2,3) = A(2,4) - A2(JJ) * B2
390 N = 2: REM NUMERO DE ECUACIONES
400 GOSUB 650: REM PROCESO DE GAUSS JORDAN
410 A0(JJ) = B(1,3)
420 A1(JJ) = B(2,3): NEXT JJ
430 FOR I = 1 TO ND
440 Y(I) = EXP (Y(I))
450 FOR J = 1 TO 4
460 YY(J,I) = A0(J) + A1(J) * X1(I) + A2(J) * X2(I)
470 YY(J,I) = EXP (YY(J,I))
480 PE(J,I) = (YY(J,I) - Y(I)) / Y(I) * 100
490 SR(J) = SR(J) + (YY(J,I) - Y(I)) ^ 2
500 NEXT J

```

```

510 X1(I) = 1 / X1(I)
520 NEXT I
530 PRINT CHR$(4)"WRITE CONCLUSIONES1": FOR I = 1 TO ND
540 PRINT RIGHT$(RA$,2): PRINT INT (X1(I) * 100) / INT (100)
: PRINT Y(I): FOR J = 1 TO 4: PRINT YY(J,I): PRINT INT (PE(J,I)
* 10) / 10: NEXT J,I
550 FOR J = 1 TO 4
560 ME(J) = PE(J,1)
570 FOR I = 2 TO ND
580 IF ABS (PE(J,I)) > ME(J) THEN ME(J) = ABS (PE(J,I))
590 NEXT I,J
600 PRINT D$"WRITE CONCLUSIONES2"
610 PRINT RIGHT$(RA$,2): FOR J = 1 TO 4: PRINT INT (ME(J) * 1
0) / 10: PRINT SR(J): NEXT J: PRINT INT (A2(4) * 10000 + 0.5) /
10000
620 PRINT D$"WRITE CONCLUSIONES3"
630 PRINT RIGHT$(RA$,2): FOR J = 1 TO 4: PRINT A0(J): PRINT A1
(J): NEXT J: PRINT INT (A2(4) * 10000 + 0.5) / 10000
640 PRINT D$"PR#0": CLEAR : RUN 40
650 FOR I = 1 TO N: FOR J = 1 TO N + 1: B(I,J) = A(I,J): NEXT J,I

660 FOR I = 1 TO N
670 IF B(I,1) < > 0 GOTO 770
680 IF I = N GOTO 720
690 FOR J = I + 1 TO N
700 IF B(J,I) < > 0 GOTO 730
710 NEXT J
720 PRINT "MATRIZ SINGULAR": END
730 FOR K = I TO N + 1
740 Z = B(I,K): B(I,K) = B(J,K)
750 B(J,K) = Z
760 NEXT K
770 FOR J = N + 1 TO I STEP - 1
780 B(1,J) = B(I,J) / B(I,I)
790 NEXT J
800 FOR K = 1 TO N
810 IF K = I GOTO 850
820 FOR J = N + 1 TO I STEP - 1
830 B(k,J) = B(k,J) - B(k,I) * B(I,J)
840 NEXT J
850 NEXT K
860 NEXT I
870 RETURN
880 PRINT CHR$(4)"CLOSE CONCLUSIONES1": PRINT CHR$(4)"CLOSE
CONCLUSIONES2": PRINT CHR$(4)"CLOSE CONCLUSIONES3": END

```

```

10 PRINT CHR$(4)"OPEN CONCLUSIONES1": PRINT CHR$(4)"READ CON
CLUSIONES1": DIM AA$(4):AA$(1) = "1":AA$(2) = "2":AA$(3) = "3":AA
$(4) = "o"
20 DIM A$(10),B$(9,29): ONERR GOTO 120
30 PRINT CHR$(4)"OPEN CONCLUSIONES2": PRINT CHR$(4)"READ CON
CLUSIONES2"
40 FOR I = 0 TO 29: FOR J = 0 TO 9: INPUT B$(J,1): NEXT J, I: PRI
NT CHR$(4)"CLOSE CONCLUSIONES2"
50 DIM L1$(10),L2$(9): FOR I = 0 TO 10: READ L1$(I): NEXT I: FOR
I = 0 TO 9: READ L2$(I): NEXT I
60 DATA 8,7,15,15,5,15,5,15,5,15,5
70 DATA 7,5,15,5,15,5,15,5,15,10
75 GOTO 130
80 PRINT CHR$(4)"PR#1": GOSUB 170
90 CO = 6: FOR I = 0 TO 5000: PRINT CHR$(4)"READ CONCLUSIONES1"
: FOR J = 0 TO 10: INPUT A$(J): NEXT J: PRINT CHR$(4)"PR#1": PR
INT SPC(9): FOR J = 0 TO 10: PRINT "!": SPC(L1$(J) - LEN(A$
(J))):A$(J): NEXT J: PRINT "!"
100 PRINT SPC(9): FOR J = 0 TO 10: PRINT "!": FOR K = 1 TO L
1$(J): PRINT "-": NEXT K, J: PRINT "!": CO = CO + 2: IF CO > = 46
THEN PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : CO = 6: GOSUB 170
110 NEXT I
120 PRINT CHR$(4)"CLOSE CONCLUSIONES1"
130 PRINT CHR$(4)"PR#0": PRINT "PARA CONTINUAR PRESIONE CUALQU
IER TECLA": GET A$: PRINT
140 PRINT CHR$(4)"PR#1": GOSUB 220: CO = 6: FOR II = 0 TO 29: P
RINT SPC(9): FOR J = 0 TO 8: PRINT "!": SPC(L2$(J) - LEN(B$
(J,II))):B$(J,II): NEXT J: PRINT "!"
150 PRINT SPC(9): FOR J = 0 TO 8: PRINT "!": FOR K = 1 TO L2
$(J): PRINT "-": NEXT K, J: PRINT "!": CO = CO + 2: IF CO > = 46
THEN PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : CO = 6: GOSUB 220
160 NEXT II: PRINT CHR$(4)"PR#0": PRINT "PARA CONTINUAR PRESIO
NE CUALQUIER TECLA": GET A$: PRINT : PRINT CHR$(4)"PR#1": PRIN
T CHR$(4)"RUN FORMATOS2"
170 PRINT " **RESULTADOS OBTENID
OS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS**": PRINT : G
OSUB 210
180 PRINT SPC(9):" ! ! ! !": FOR I
= 1 TO 4: PRINT " MODELO ",AA$(I)," !": NEXT I: PRINT
190 PRINT SPC(9):"INO.SIST.! TEMP. !K EXPERIMENTAL !": FOR I
= 1 TO 4: PRINT " K CALCULADA !XERR. !": NEXT I: PRINT
200 PRINT SPC(9): FOR I = 0 TO 10: PRINT "!": FOR J = 1 TO L
1$(I): PRINT "-": NEXT J: NEXT I: PRINT "!" : RETURN
210 PRINT SPC(9): FOR I = 0 TO 2: PRINT "!": FOR J = 1 TO L1
$(I): PRINT "-": NEXT J: NEXT I: PRINT "!" : FOR J = 1 TO 4: FOR
I = 1 TO 21: PRINT "-": NEXT I: PRINT "!" : NEXT J: PRINT : RET
URN
220 PRINT " **% DE ERROR MAXIMO Y SUMA
RESIDUAL DE CUADRADOS PARA CADA SISTEMA**": PRINT : GOSUB 260
230 PRINT SPC(9):"!SISTEMA!": FOR I = 1 TO 4: PRINT " MU
DELO ",AA$(I)," !": NEXT I: PRINT
240 PRINT SPC(9):"! NO. !": FOR I = 1 TO 4: PRINT "%XERR. ! S
UM.RES.CUAD. !": NEXT I: PRINT
250 PRINT SPC(9): FOR I = 0 TO 8: PRINT "!": FOR J = 1 TO L2
$(I): PRINT "-": NEXT J: NEXT I: PRINT "!" : RETURN
260 PRINT SPC(9):"!-----!": FOR I = 1 TO 3: FOR J = 1 TO 21
: PRINT "-": NEXT J: PRINT "!" : NEXT I: FOR I = 1 TO 21: PRINT
"-": NEXT I: PRINT "!" : RETURN

```

LOAD FORMATOS2
LIST

29

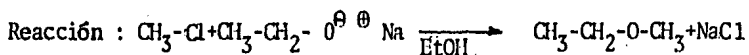
```
10 D$ = CHR$(4): PRINT D$"OPEN CONCLUSIONES3": PRINT D$"READ CO  
NCLUSIONES3": DIM B$(9,29): FOR I = 0 TO 29: FOR J = 0 TO 9: INPUT  
B$(J,I): NEXT J,I: PRINT D$"CLOSE CONCLUSIONES3": DIM AA$(4):AA  
$(1) = "1":AA$(2) = "2":AA$(3) = "3":AA$(4) = "6"  
20 GOSUB 60: FOR I = 0 TO 9: READ L2%(I): NEXT I: DATA 4,11,11,1  
1,11,11,11,15,15,15  
30 FOR I1 = 0 TO 29: PRINT SPC(9);"!"; FOR J = 0 TO 9: PRINT  
SPC(L2%(J) - LEN(B$(J,I1)));B$(J,I1);"!"; NEXT J: PRINT : GO  
SUB 50:CO = CO + 2: IF CO >= 46 THEN PRINT : PRINT : PRINT : P  
RINT : GOSUB 60  
40 NEXT I1: END  
50 PRINT SPC(9);"!----!"; FOR J = 1 TO 6: PRINT "-----!  
"; NEXT J: FOR J = 1 TO 3: PRINT "-----!"; NEXT J: PR  
INT : RETURN  
60 CO = 6: PRINT CHR$(4)"PR#1": PRINT : PRINT "  
**VALOR DE LOS PARAMETROS PARA  
LOS 4 MODELOS ": PRINT  
70 PRINT SPC(9);"!----!"; FOR I = 1 TO 3: FOR J = 1 TO 23: PR  
INT "--"; NEXT J: PRINT "!"; NEXT I: PRINT "-----  
-----!"  
80 PRINT SPC(9);"!NO. !            MODELO 1            !            MODELO  
2            !            MODELO 3            !            MODELO 6  
          !"  
90 PRINT SPC(9);"!SIS.!" : FOR I = 1 TO 3: PRINT "    A0    !  
A1    !"; NEXT I  
100 PRINT "    A            !            A'            !"; PRINT "    A'  
!"; GOSUB 50: RETURN
```


V.-Utilización del sistema de cálculo para la estimación de parámetros.

Los datos presentados a continuación corresponden a treinta sistemas de reacciones químicas obtenidos a partir de una investigación bibliográfica. Estos datos experimentales serán analizados en el siguiente capítulo con el fin de obtener un resultado para los cuatro modelos por el procedimiento de cómputo dado en el capítulo anterior.

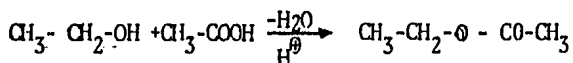
5.1.- Sistemas de reacciones.

Sistema 1.- Formación del metil etil eter en solución alcohólica. ²



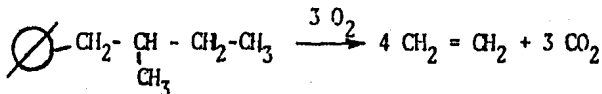
T (K°)	273	279	285	291	297	303
k × 10 ⁵	5.6	11.8	24.5	48.8	100	208

Sistema 2.- Reacción de etanol con ácido acético catalizada con ácido. ²



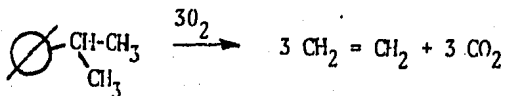
T (° K)	303	313	323	333	343
k	0.3	1.1	2.2	4.0	6.0

Sistema 3.- Pirólisis del amilbenceno. ²



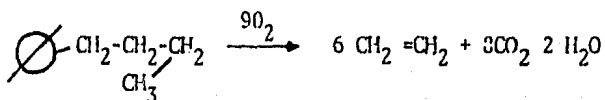
T (° R)	1310	1410	1510
k	0.15	0.30	0.50

Sistema 4.- Pirólisis del isopropilbenceno ²



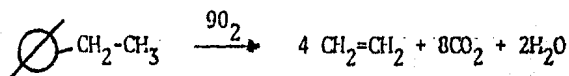
T (°R)	1310	1410	1510
k	0.13	0.21	0.33

Sistema 5.- Pirólisis del n- butilbenceno ²



T (°R)	1310	1360	1410
K	0.016	0.023	0.033

Sistema 6.- Pirólisis del etilbenceno ²



T (°R)	1410	1460	1510
k	0.018	0.023	0.030

Sistema 7.- Mutarrotación de alfa-glucosa ²

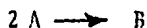
T (°K)	273.32	293.06	323.13
k* 10 ⁵	1.052	14.36	129.6

Sistema 8.- Descomposición de un gas ²



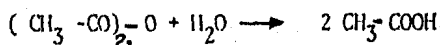
T (°R)	600	610	620	630	640	650	660
k	1.2	1.68	2.33	3.28	4.61	7.20	9.41

Sistema 9.- Una reacción homogenea ²



T (°R.)	600	620	640	660	680	700
k	0.9	1.13	1.6	2.26	3.2	4.53

Sistema 10.- Hidrólisis del anhídrido acético ²



T (°K)	283	287	297	313
k	0.0567	0.0806	0.158	0.38

Sistema 11.- Mezcla de gases ²



T (°R)	1400	1450	1500	1550	1600
k * 10 ⁵	0.078	0.152	0.3	0.585	1.22

Sistema 12.- Mezcla de gases ²



T (°R)	1500	1464	1426	1391	1354	1315
k* 10 ⁻³	300	180	110	73	42	25

Sistema 13.- Reacción de gases.²



T (°R)	1446.5	1448	1453	1459.5	1461	1464.5	1468	1474	1481	1489	1494.5
k* 10 ³	145	147	161	173	178	185	195	211	232	260	280

T (°R)	1500	1505.5	1516	1527.5	1541.5	1557	1574.5
k* 10 ³	300	320	370	430	520	640	820

Sistema 14.- Cracking térmico de gas oil 25° API ²

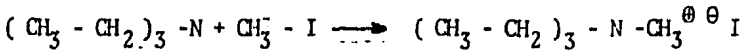
T (°R)	1260	1280	1300	1320	1340	1360
k * 10 ⁵	7.3	12.6	21.2	35.3	57.5	90

Sistema 15.-Reacción de piridina con ioduro de etilo ⁸



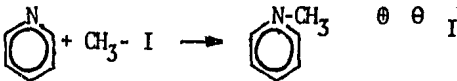
T (°K)	353.5	372.7	391.2	412.4
k* 10 ⁵	4.17	13.8	32.7	107

Sistema 16.- Reacción de trietilamina con ioduro de metilo ⁸



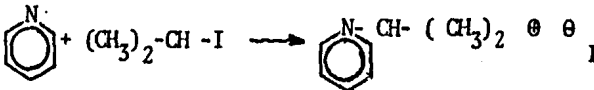
T (°K)	277.4	286.5	298	313
k * 10 ⁴	4.35	8.13	15.4	32.1

Sistema 17.- Reacción de piridina con ioduro de metilo ⁸



T (°K)	313.1	353.5	372.6	390.2
k * 10 ⁵	3.38	52.4	131	328

Sistema 18.- Reacción de piridina con ioduro de isopropilo ⁸



T (°K)	353.6	372.7	390.7	412.4
k * 10 ⁶	2.68	10	30.3	124

Sistema 19.- Reacción de trimetilamina con ioduro de metilo ⁸



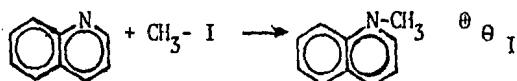
T (°K)	277.4	289	298	313.1
k * 10 ³	6.0	11.5	18.5	37.1

Sistema 20.- Reacción de piridina con bromuro de n-propilo ⁸



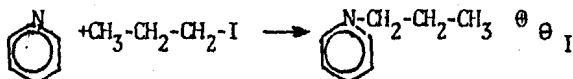
T (°K)	353.6	372.7	390.7	412.4
k * 10 ³	2.82	10.1	25	78.2

Sistema 21.- Reacción de quinolina con ioduro de metilo ⁸



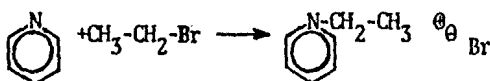
T (°K)	353.5	372.8	392.2	412.4
k * 10 ⁴	1.21	3.65	9.10	15.7

Sistema 22.- Reacción de piridina con ioduro n- propilo ⁸



T (°K)	353.6	372.7	390.7	412.4
k * 10 ⁵	1.47	4.84	12.3	39.6

Sistema 23.- Reacción de piridina con bromuro de etilo. ⁸



T (°K)	353.5	372.8	391.5	412.4
k * 10 ⁶	3.25	24.9	68.5	210

Sistema 24.- Reacción de trimetilamina con bromuro de n- propilo ⁸



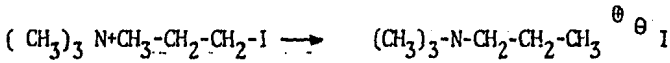
T (°K)	353.5	372.7	390.6	412.4
k * 10 ⁴	1.78	4.26	8.76	19.6

Sistema 25.- Reacción de trimetilamina con ioduro de etilo ⁸



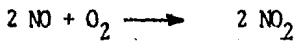
T (°K)	313	353.6	372.7
k * 10 ⁴	1.2	9.95	21.9

Sistema 26 .- Reacción de trimetilamina con ioduro de n-propilo ⁸



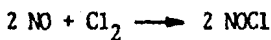
T (°K)	313	353.6	372.7
k* 10 ⁴	1.2	9.95	21.9

Sistema 27.- Oxidación del monóxido de nitrógeno ⁹



T (°K)	273	303.1	333.2	363.1	413.4	470	514.2	563.6	661.9
k* 10 ⁻⁹	8.94	7.06	5.58	4.51	3.98	3.34	3.05	2.82	2.54

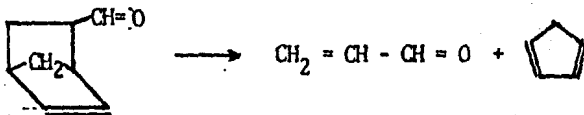
Sistema 28.-Reacción de monóxido de nitrógeno con cloro. ⁹



T (°K)	273	280	281.6	282.6	284.4	288	289.7	291	291.1	291.2
K* 10 ⁻⁵	5.5	5.57	4.82	5.6	5.87	7.8	7.53	7.60	7.58	9.53

T (°K)	333.4	355.1	365.2	374.7
K* 10 ⁻⁵	19.4	27.2	33.7	41.7

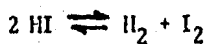
Sistema 29.- Obtención de acroleína ¹⁰



T (°K)	482.9	482.8	478.1	477.1	456.9	456.8	440	439	420	414.4
K* 10 ⁻⁵	210	196	143	164	74	71	38	40	18	13

T (°K)	393.3	380.5	365.5	351	351
K* 10 ⁻⁵	5.4	3.1	1.4	1	0.98

Sistema 30.- Descomposición del ioduro de hidrógeno. ¹¹



T (°K)	556	575	629	647	666	683	700	716	781
K* 10 ⁵	0.0357	0.1217	3.02	8.587	21.95	51.15	115.7	250.1	19540

5.2.- Resultados obtenidos del análisis de datos para los cuatro modelos.

A continuación se muestran las tablas generadas por el sistema de cómputo.

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS TABLA 1

(t-1)

NO. SIST.	TEMP.	K EXPERIMENTAL	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
			K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.
1	273	5.6E-05	5.41426048E-05	-3.4	5.41620513E-05	-3.3	5.41814961E-05	-3.3	5.64227766E-05	.7
1	279	1.18E-04	1.18219625E-04	.1	1.18208677E-04	.1	1.1819772E-04	.1	1.16968057E-04	-9
1	285	2.45E-04	2.49781341E-04	1.9	2.4970669E-04	1.9	2.49632055E-04	1.8	2.41348786E-04	-1.5
1	291	4.88E-04	5.11721531E-04	4.8	5.11578446E-04	4.8	5.11435421E-04	4.8	4.95542415E-04	1.5
1	297	1E-03	1.01840984E-03	1.8	1.01835593E-03	1.8	1.01830222E-03	1.8	1.01224473E-03	1.2
1	303	2.08E-03	1.97230603E-03	-5.2	1.97302591E-03	-5.2	1.97374635E-03	-5.2	2.05677063E-03	-1.2
2	303	.5	.537031797	7.4	.537284679	7.4	.537537708	7.5	.494827013	-1.1
2	313	1.1	1.06905248	-2.9	1.06875913	-2.9	1.06846589	-2.9	1.12129485	1.9
2	323	2.2	2.03931437	-7.4	2.03833803	-7.4	2.03736217	-7.4	2.21636194	.7
2	333	4	3.74216883	-6.5	3.74139771	-6.5	3.74062668	-6.5	3.87868181	-3.1
2	343	6	6.62811488	10.4	6.63135426	10.5	6.63459496	10.5	6.68834181	1.4
3	1310	.15	.15226462	1.5	.152323883	1.5	.152383165	1.5	.150049068	0
3	1410	.3	.290477297	-3.2	.290234088	-3.3	.289991084	-3.4	.297786654	-1.1
3	1509.99	.5	.508711227	1.7	.508939429	1.7	.509167744	1.8	.500186847	0
4	1310	.13	.12624573	-2.9	.126294863	-2.9	.12634402	-2.9	.129916021	-1
4	1410	.21	.223674042	6.5	.223486766	6.4	.223299647	6.3	.210292541	.1
4	1509.99	.38	.367378688	-3.4	.3675435	-3.3	.367708369	-3.3	.379716659	-1.1
5	1310	.016	.0159366529	-4	.0159363803	-4	.0159401106	-4	.0159911371	-1.1
5	1360	.023	.0231902363	.8	.0231850139	.8	.0231797926	.7	.0230264538	.1
5	1410	.033	.0328593881	-5	.0328632274	-5	.0328670615	-5	.0329803559	-1.1

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

(t-2)

NO. SIST.	TEMP.	k EXPERIMENTAL	MODELO 1 k CALCULADA	%ERR.	MODELO 2 k CALCULADA	%ERR.	MODELO 3 k CALCULADA	%ERR.	MODELO 4 k CALCULADA	%ERR.
01	1410	.0181	.0178900653	-7.1	.0178917545	-7.1	.017893444	-0.0	.0179788015	-2.1
01	1400	.0231	.02328936511	1.2	.0232890992	1.2	.0232845481	1.2	.0230563043	.2
01	1509.99	.031	.0298038318	-7.1	.0298006420	-7.1	.0298098530	-7.1	.0299620140	-2.1
71	273.31	1.052E-05	1.05903882E-05	.0	1.05960708E-05	.7	1.06017563E-05	.7	1.05206759E-05	0
71	298.00	1.430E-04	1.41539995E-04	-1.5	1.41375591E-04	-1.0	1.41211378E-04	-1.7	1.43579873E-04	-1.1
71	323.12	1.296E-03	1.30612315E-03	.7	1.30694075E-03	.8	1.30775887E-03	.9	1.29609844E-03	0
81	000	1.21	1.14723720	-4.4	1.1475979	-4.4	1.1479580	-4.4	1.20047307	0
81	010	1.081	1.07311039	-5.1	1.07308055	-5.1	1.07306265	-5.1	1.06967172	-7.1
81	020	2.331	2.41051465	3.4	2.4100320	3.4	2.4095500	3.4	2.34193213	.5
81	030	3.281	3.4328949	4.6	3.43203049	4.6	3.43110027	4.6	3.31030094	.9
81	040	4.011	4.83518145	4.8	4.83432068	4.8	4.83340011	4.8	4.71252580	2.2
81	050	7.21	6.73888513	-0.5	6.73897736	-0.5	6.73906974	-0.5	6.75220343	-0.3
81	060	9.41000001	9.29810363	-1.2	9.3010437	-1.2	9.30398506	-1.2	9.73210304	3.4
91	000	.800000001	.772071157	-3.5	.77267415	-3.5	.773277601	-3.4	.799570858	-1.1
91	020	1.131	1.1410080	1	1.14141282	1	1.14113709	.9	1.13025014	0
91	040	1.01	1.04742298	2.9	1.04633289	2.8	1.04524351	2.8	1.59924713	-1.1
91	060	2.20	2.32497213	2.8	2.32357834	2.8	2.3221854	2.7	2.2632900	.1
91	080	3.21	3.21530020	.4	3.21505301	.4	3.21474702	.4	3.20163844	0
91	700	4.531	4.36510944	-3.7	4.36800433	-3.0	4.3721021	-3.5	4.52459052	-2.1
10	283	.0507	.0595876480	5	.0596028727	5.1	.0596180999	5.1	.0574563101	1.3

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

(t-3)

NO. SIST.	TEMP.	MODELO 1			MODELO 2			MODELO 3			MODELO 4		
		K EXPERIMENTAL	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.			
10	297	.0806	.0783374203	-2.9	.0783327509	-2.9	.0783280813	-2.9	.0790055069	-2			
10	297	.158	.150314292	-4.9	.150253828	-5	.150193389	-5	.159180812	.7			
10	313	.38	.391050635	2.9	.391131388	2.9	.391212163	2.9	.379715162	-.1			
11	1400	7.8E-07	7.4925133e-07	-4	7.49e59746E-07	-3.9	7.50068463E-07	-3.9	7.76935103E-07	-.4			
11	1450	1.52E-06	1.5e447079E-06	2.9	1.5e39815E-06	2.8	1.5e346575E-06	2.8	1.5313e115E-06	.7			
11	1500	3E-06	3.11022205E-06	3.6	3.10849625E-06	3.6	3.10e77137E-06	3.5	2.99739423E-06	-.1			
11	1550	5.84999999E-06	5.91510114E-06	1.1	5.91370577E-06	1	5.91231039E-06	1	5.82290994E-06	-.5			
11	1600	1.12E-05	1.080e4931E-05	-3.6	1.0812e2eE-05	-3.5	1.08187e12E-05	-3.5	1.12224281E-05	.2			
12	1500	300000	288038.079	-4	288205.94	-4	288373.863	-3.9	227e3e.025	-.8			
12	14e4	185000	186760.649	.9	186749.269	.9	186737.874	.9	186120.958	.6			
12	142e	110000	115441.056	4.9	115390.44	4.9	115339.843	4.8	112e27.142	2.3			
12	1391	73000.0001	72415.3218	-.9	72380.3702	-.9	72345.4363	-.9	70474.6769	-3.5			
12	1354	42000.0001	4308e.619	2.5	43078.9425	2.5	43071.2e98	2.5	42e5e.8588	1.5			
12	1315	25000	2415e.6812	-3.4	241e4.6408	-3.4	24178.e113	-3.3	24948.9252	-.3			
13	144e.5	.145	.143294294	-1.2	.143324e83	-1.2	.143385072	-1.2	.145458142	.3			
13	1448	.147	.14e447119	-.4	.14e47521e	-.4	.14e503312	-.4	.148446327	.9			
13	1453	.1e1	.157415082	-2.3	.15743533	-2.3	.157455573	-2.3	.158852591	-1.4			
13	1459.5	.173	.172782e84	-.2	.172792339	-.2	.17280199	-.2	.1734e649	.2			
13	1461	.178	.17e51e215	-.9	.17e523381	-.9	.17e530542	-.9	.177023441	-.6			
13	1464.5	.185	.185512947	.2	.1855142e4	.2	.18551557e	.2	.185e0e0e1	.3			

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

(t-4)

NO. SIST.	TEMP.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4		
		K EXPERIMENTAL	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.
13	1468	.195	.194922015	-.1	.194917450	-.1	.194912693	-.1	.194000059	-.3
13	1474	.211	.212059525	.5	.21204495	.4	.212030371	.4	.211031804	0
13	1481	.232	.23376494	.7	.23373905	.7	.23371316	.7	.231942086	-.1
13	1489	.26	.26101151	.3	.260973744	.3	.260935984	.3	.258355666	-.7
13	1494.5	.28	.281371435	.4	.281326566	.4	.281281706	.4	.278217718	-.7
13	1500	.3	.303152487	1	.303010744	1	.303051013	1	.299586831	-.2
13	1505.5	.32	.326441729	2	.326386707	1.9	.326331699	1.9	.322573551	.8
13	1516	.37	.375426427	1.4	.375369221	1.4	.375312034	1.4	.37140459	.3
13	1527.5	.43	.436585176	1.5	.436538195	1.5	.436491237	1.5	.433277035	.7
13	1541.5	.52	.523048424	.5	.523039988	.5	.52303158	.5	.522452542	.4
13	1557	.64	.636467923	-.6	.636551216	-.6	.636634561	-.6	.642381807	.3
13	1574.5	.82	.790664459	-3.6	.790942976	-3.6	.791221658	-3.6	.81059341	-1.2
14	1200	7.3E-05	7.36492224E-05	.8	7.36634685E-05	.9	7.36776878E-05	.9	7.2905046E-05	-.2
14	1280	1.26E-04	1.25786728E-04	-.2	1.25780862E-04	-.2	1.25774966E-04	-.2	1.26096087E-04	0
14	1300	2.12E-04	2.11323921E-04	-.4	2.11290299E-04	-.4	2.11256666E-04	-.4	2.13098783E-04	.5
14	1320	3.53E-04	3.4949004E-04	-.1	3.49437053E-04	-1.1	3.493841E-04	-1.1	3.5228548E-04	-.3
14	1340	5.75E-04	5.69375763E-04	-.1	5.6935795E-04	-.1	5.69340269E-04	-.1	5.70309884E-04	-.9
14	1360	9E-04	9.14384604E-04	1.5	9.14563173E-04	1.6	9.14742117E-04	1.6	9.05042089E-04	.5
15	353.5	4.17E-05	4.16020659E-05	-.3	4.16291154E-05	-.2	4.16561763E-05	-.2	4.2623417E-05	2.2
15	372.7	1.38E-04	1.31876963E-04	-4.5	1.31786602E-04	-4.6	1.31696297E-04	-4.6	1.28546497E-04	-6.9

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

(t-5)

NO. SIST.	TEMP.	K EXPERIMENTAL	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
			K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.
15	391.2	3.27E-04	3.6010503E-04	10.1	3.59870678E-04	10	3.59636499E-04	9.9	3.51462474E-04	7.4
15	412.4	1.07E-03	1.01913952E-03	-4.8	1.01933933E-03	-4.7	1.02053979E-03	-4.7	1.04558447E-03	-2.3
16	277.39	4.35E-04	4.5023834E-04	3.5	4.50425526E-04	3.5	4.50612743E-04	3.5	4.37447905E-04	.5
16	286.5	8.13E-04	7.84318666E-04	-3.6	7.84072006E-04	-3.6	7.83825393E-04	-3.6	8.01612538E-04	-1.5
16	298	1.54E-03	1.50680965E-03	-2.2	1.50688411E-03	-2.3	1.50535897E-03	-2.3	1.55797779E-03	1.1
16	313	3.21E-03	3.2855807E-03	2.3	3.28693109E-03	2.3	3.28808235E-03	2.4	3.20002577E-03	-4
17	313.1	3.38E-05	3.46375633E-05	2.4	3.46671776E-05	2.5	3.46968147E-05	2.6	3.39860368E-05	.5
17	353.5	5.24E-04	4.83319456E-04	-7.8	4.82470625E-04	-8	4.81623287E-04	-8.1	5.02570688E-04	-4.1
17	372.6	1.31E-03	1.37718035E-03	5.1	1.37636595E-03	5	1.37555208E-03	5	1.39540077E-03	6.5
17	390.2	3.28E-03	3.3008114E-03	.6	3.30574879E-03	.7	3.31069377E-03	.9	3.19298221E-03	-2.7
18	353.6	2.68E-06	2.58303428E-06	-3.7	2.58472553E-06	-3.6	2.58641758E-06	-3.5	2.70584795E-06	.9
18	372.7	1E-05	1.01721663E-05	1.7	1.0165291E-05	1.6	1.01584201E-05	1.5	9.6956067E-06	-3.1
18	390.69	3.03E-05	3.27447815E-05	8	3.27230813E-05	7.9	3.27013972E-05	7.9	3.12399493E-05	3.1
18	412.4	1.24E-04	1.17634361E-04	-5.7	1.17114497E-04	-5.6	1.17194704E-04	-5.5	1.22859949E-04	-1
19	277.39	6E-03	6.03940194E-03	.6	6.04203901E-03	.7	6.04467815E-03	.7	5.99205509E-03	-2
19	289	.0115	.011478347	-.2	.0114738035	-.3	.0114692623	-.3	.0115605637	.5
19	298	.0185	.0182314926	-1.4	.0182431497	-1.4	.0182348099	-1.5	.0184025531	-.6
19	313.1	.0371	.0374302788	.8	.0374458746	.9	.0374614708	.9	.0371502552	.1
20	353.6	2.82E-06	1.54926551E-05	449.3	1.54302814E-05	447.1	1.53681586E-05	444.9	3.73549125E-06	32.4
20	372.7	1.01E-05	1.6739188E-05	65.7	1.66989487E-05	65.3	1.66588088E-05	64.9	7.16459768E-06	-29.1

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

(t-u)

NO. SIST.	TEMP.	IN EXPERIMENTAL	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
			K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.
20	290.7	2.5E-05	1.11744605E-05	-35.4	1.11992366E-05	-55.3	1.12240681E-05	-55.2	2.43999034E-05	-2.5
20	412.4	7.82E-05	1.92145692E-05	-75.5	1.92959358E-05	-75.4	1.93776522E-05	-75.3	8.5268539E-05	9
21	353.5	1.21E-04	1.31885295E-04	8.9	1.31969381E-04	9	1.32053521E-04	9.1	1.19442496E-04	-1.3
21	372.79	3.62E-04	3.38047427E-04	-6.7	3.37811665E-04	-6.7	3.37576068E-04	-6.8	3.7677893E-04	4
21	392.2	9.1E-04	7.93107028E-04	-12.9	7.92613057E-04	-12.9	7.92119395E-04	-13	8.73777131E-04	-4
21	412.4	1.57E-03	1.76982031E-03	12.7	1.77103008E-03	12.8	1.77224067E-03	12.8	1.59143481E-03	1.3
22	353.6	1.47E-05	1.46406402E-05	-5	1.46502253E-05	-4	1.46598189E-05	-3	1.4859731E-05	1
22	372.7	4.84E-05	4.74463861E-05	-2	4.74143171E-05	-2.1	4.73822715E-05	-2.2	4.67239486E-05	-3.5
22	390.69	1.23E-04	1.29342279E-04	5.1	1.29256566E-04	5	1.29170904E-04	5	1.27411011E-04	3.5
22	412.4	3.96E-04	3.85708559E-04	-2.6	3.8597269E-04	-2.6	3.8623694E-04	-2.5	3.91746872E-04	-1.1
23	353.5	7.25E-06	7.26026695E-06	.1	7.26495978E-06	.2	7.26965602E-06	.2	7.30659932E-06	.7
23	372.79	2.49E-05	2.44487311E-05	-1.9	2.44318474E-05	-1.9	2.44149757E-05	-2	2.42830238E-05	-2.5
23	391.5	6.85E-05	7.07256372E-05	3.2	7.06802374E-05	3.1	7.06348639E-05	3.1	7.02799555E-05	2.5
23	412.4	2.1E-04	2.06852815E-04	-1.5	2.06994921E-04	-1.5	2.07137118E-04	-1.4	2.08256064E-04	-.9
24	353.5	1.78E-04	1.90563915E-04	7	1.90740021E-04	7.1	1.90916265E-04	7.2	1.76403376E-04	-.9
24	372.7	4.26E-04	4.1117963E-04	-3.5	4.10872897E-04	-3.6	4.10566358E-04	-3.7	4.37650294E-04	2.7
24	390.6	8.75999999E-04	7.86743648E-04	-10.2	7.85947189E-04	-10.3	7.85151365E-04	-10.4	8.56277413E-04	-2.3
24	421.4	1.96E-03	2.11195252E-03	7.7	2.11371822E-03	7.8	2.11548573E-03	7.9	1.96943343E-03	.4
25	298	2.12E-04	2.10069666E-04	-1	2.1021033E-04	-.9	2.10351104E-04	-.8	2.11984453E-04	-.1
25	313.1	5.26E-04	5.32985901E-04	1.3	5.32471505E-04	1.2	5.31957617E-04	1.1	5.26055793E-04	0

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

(t-7)

NO.SIST.	TEMP.	K EXPERIMENTAL	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
			K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.
25	353.6	4.39E-03	4.37227094E-03	-0.5	4.37356621E-03	-0.4	4.37486146E-03	-0.4	4.38985632E-03	-1.1
26	313	1.2E-04	1.20717211E-04	.5	1.20751207E-04	.6	1.20785204E-04	.6	1.2000132E-04	0
26	353.6	9.94999999E-04	9.74281773E-04	-2.1	9.73913673E-04	-2.2	9.72346558E-04	-2.3	9.94959607E-04	-1.1
26	372.7	2.19E-03	2.22328263E-03	1.5	2.22486743E-03	1.5	2.22645349E-03	1.6	2.19006497E-03	0
27	273	8.93999999E+09	8.36187605E+09	-6.5	8.59283592E+09	-3.9	8.83017549E+09	-1.3	8.97798739E+09	.4
27	303.1	7.06000002E+09	6.79003097E+09	-3.9	6.82208428E+09	-3.4	6.85428915E+09	-3	6.87398569E+09	-2.7
27	333.2	5.58000001E+09	5.72503749E+09	2.5	5.67225521E+09	1.6	5.61995964E+09	.7	5.58833284E+09	.1
27	363.1	4.51E+09	4.96980503E+09	10.1	4.88537256E+09	8.3	4.80237452E+09	6.4	4.75249706E+09	5.3
27	413.4	3.98E+09	4.1023578E+09	3	4.01629713E+09	.9	3.93204188E+09	-1.3	3.88157457E+09	-2.5
27	470	3.33999999E+09	3.47227882E+09	3.9	3.41385387E+09	2.2	3.35641194E+09	.4	3.32188781E+09	-.6
27	514.2	3.05E+09	3.12714184E+09	2.5	3.09710018E+09	1.5	3.06734704E+09	.5	3.04935901E+09	-.1
27	563.59	2.82000001E+09	2.83642171E+09	.5	2.83967548E+09	.6	2.84293293E+09	.8	2.8449196E+09	.8
27	613.2	2.82000001E+09	2.61271359E+09	-7.4	2.64900702E+09	-6.1	2.68580452E+09	-4.8	2.70847529E+09	-4
27	661.9	2.54000001E+09	2.43928653E+09	-4	2.5068561E+09	-1.4	2.57629731E+09	1.4	2.61954726E+09	3.1
28	273	5500000	4714445.73	-14.3	4728858.29	-14.1	4743314.56	-13.8	4757419.79	-13.6
28	280	5570000	5735115.87	2.9	5741376.76	3	5747644.21	3.1	5753747.78	3.2
28	281.6	4820000	5989659.62	24.2	5993856.13	24.3	5998085.27	24.4	6002143.09	24.5
28	282.6	5600000	6152918.5	9.8	6155790.17	9.9	6158662.88	9.9	6161458.89	10
28	284.39	5869999.99	6455002.66	9.9	6455426.28	9.9	6455849.64	9.9	6456261.73	9.9
28	288	7800000.01	7091635.11	-9.1	7086941.35	-9.2	7082250.43	-9.3	7077690.46	-9.3

NO. SIST.	TEMP.	K EXPERIMENTAL	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
			K CALCULADA	XERR.	K CALCULADA	XERR.	K CALCULADA	XERR.	K CALCULADA	XERR.
28	289.7	7530000.01	7407705.83	-1.7	7400506.15	-1.8	7393313.22	-1.9	7386323.08	-2
28	291	7610000.01	7656246.97	.6	7647098.13	.4	7637960.02	.3	7629061.45	.2
28	291.1	7580000	7675613.7	1.2	7666313.85	1.1	7657025.08	1	7648000.27	.8
28	291.2	9529999.99	7695016.06	-19.3	7685565.09	-19.4	7676125.48	-19.5	7666954.32	-19.6
28	333.39	19400000	19507240.8	.5	19449615.1	.2	19392160.9	-.1	19336433.2	-.4
28	355.1	27200000.1	28876911.8	6.1	28836896.6	6	28836898	6	28817454.9	5.9
28	365.2	33699999.9	34114276.7	1.2	34144832.8	1.3	34175419.9	1.4	34205196.7	1.4
28	374.7	41700000	39578563.2	-5.1	39683637.9	-4.9	39789036.2	-4.6	39891808.4	-4.4
29	482.89	210	170.819958	-18.7	171.304644	-18.5	171.790706	-18.2	199.083357	-5.2
29	482.79	196	170.311461	-13.2	170.792019	-12.9	171.273994	-12.7	198.325866	1.1
29	478.1	143	147.833546	3.3	148.146238	3.5	148.459592	3.8	165.714681	15.8
29	477.1	164	143.396272	-12.6	143.678661	-12.4	143.961605	-12.3	159.481106	-2.8
29	456.89	74	75.2979615	1.7	75.2516959	1.6	75.2058587	1.6	72.848601	-1.6
29	456.79	71	75.0475899	5.7	75.0008571	5.6	74.9541534	5.5	72.5634645	2.2
29	440	38	41.9755329	10.4	41.8843848	10.2	41.7934345	9.9	37.3232401	-1.8
29	438.99	40	40.4917853	1.2	40.4008978	1	40.3102144	.7	35.8616231	-10.4
29	420	18	19.7819723	9.8	19.7190957	9.5	19.656419	9.2	16.6554287	-7.5
29	414.39	13	15.8173635	21.6	15.7655859	21.2	15.713958	20.8	13.2481355	1.9
29	393.29	5.40000001	6.43128874	19	6.41334874	18.7	6.3954588	18.4	5.53019842	2.4
29	380.5	3.1	3.54878103	14.4	3.5426981	14.2	3.53636947	14	3.22825095	4.1

RESULTADOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

(t-9)

NO. SIST.	TEMP.	K EXPERIMENTAL	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
			K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.	K CALCULADA	%ERR.
29	365.5	1.4	1.67673031	19.7	1.67725509	19.8	1.67778005	19.8	1.70532602	21.8
29	351	1	.76426985	-23.6	.766803744	-23.4	.769346043	-23.1	.913960838	-8.7
29	351	.98	.76426985	-22.1	.766803744	-21.8	.769346043	-21.5	.913960838	-6.8
30	556	3.517E-07	1.97150567E-07	-44	1.9737659E-07	-43.8	1.98605273E-07	-43.6	4.39308546E-07	24.9
30	575	1.217E-06	8.76098439E-07	-28.6	8.7114962E-07	-28.5	8.72202023E-07	-28.4	1.13204379E-06	-7
30	629	3.02E-05	3.62575237E-05	20	3.61734508E-05	19.7	3.60895723E-05	19.5	2.18590486E-05	-27.7
30	647	8.53700002E-05	1.09459879E-04	27.4	1.09180597E-04	27.1	1.08902028E-04	26.8	6.27202483E-05	-27
30	666	2.195E-04	3.29329591E-04	50	3.2854687E-04	49.6	3.27766012E-04	49.3	1.96050547E-04	-10.7
30	683	5.11499999E-04	8.37704446E-04	63.7	8.36119059E-04	63.4	8.34536689E-04	63.1	5.54321979E-04	8.3
30	700	1.157E-03	2.03637199E-03	76	2.03407133E-03	75.8	2.03177333E-03	75.6	1.59164437E-03	37.5
30	716	2.501E-03	4.52061333E-03	80.7	4.51979537E-03	80.7	4.51897724E-03	80.6	4.34569837E-03	73.7
30	781	.3954	.0824668916	-79.2	.0829282038	-79.1	.0833921026	-79	.278206543	-29.7

*** DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADRADOS PARA CADA SISTEMA** TABLA 2

(t-10)

SISTEMA	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
NO.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.
1	5.1	1.25239828E-08	5.1	1.23619144E-08	5.1	1.21988298E-08	1.5	7.60999833E-10
2	10.4	.489154187	10.5	.49398408	10.5	.498839833	3	.0232703222
3	3.1	1.71695852E-04	3.2	1.80686852E-04	3.3	1.8990541E-04	0	8.27379633E-08
4	6.5	3.66371498E-04	6.4	3.50785314E-04	6.3	3.41330989E-04	.1	1.72914533E-07
5	.8	5.99744114E-08	.8	5.67338885E-08	.7	5.35847628E-08	.1	1.1642467E-09
6	1.2	1.36798584E-07	1.2	1.32605202E-07	1.2	1.28477498E-07	.2	5.06243971E-09
7	1.4	1.06726765E-10	1.5	1.24653904E-10	1.6	1.43983122E-10	0	1.00952703E-14
8	6.4	.30854524	6.4	.307045384	6.4	.305566274	6.2	.315993767
9	3.6	.0348113299	3.5	.03334107	3.4	.0319017894	.1	4.35216357E-05
10	5	1.94644408E-04	5.1	1.97473052E-04	5.1	2.00332689E-04	1.9	4.59289292E-06
11	3.6	1.74157849E-13	3.6	1.68742193E-13	3.5	1.63410888E-13	.7	1.36214811E-15
12	4.9	178036459	4.9	173462537	4.8	168951941	3.4	20558128.3
13	3.3	1.0323135E-03	3.5	1.01254159E-03	3.5	9.92965365E-04	1.3	1.34184303E-04
14	1.5	2.51792762E-10	1.6	2.5760524E-10	1.6	2.6349976E-10	.8	4.91559693E-11
15	10.1	3.72023267E-09	10	3.63518538E-09	9.9	3.55119242E-09	7.4	1.28475215E-09
16	3.5	7.86886697E-09	3.5	8.12807958E-09	3.5	8.39176995E-09	1.4	5.58352854E-10
17	7.7	6.60192177E-09	7.9	6.79288001E-09	8	7.03577251E-09	6.5	1.53246379E-08
18	8	5.45361278E-11	7.9	5.33178722E-11	7.9	5.21126145E-11	3.1	2.27654425E-12
19	1.3	1.72861377E-07	1.3	1.88054895E-07	1.4	2.03927946E-07	.5	1.57521731E-08
20	449.3	3.87510226E-09	447.1	3.86271517E-09	444.9	3.85031916E-09	32.4	5.97790713E-11

***% DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA**

(t-11)

SISTEMA	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
NO.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.
21	12.8	5.42843371E-08	12.8	5.48981895E-08	12.9	5.55158333E-08	4	1.99238997E-09
22	5.1	1.47051161E-10	5	1.40665618E-10	5	1.34434771E-10	3.5	4.03807741E-11
23	3.2	1.50619827E-11	3.1	1.40033269E-11	3.1	1.29893811E-11	2.5	6.5934189E-12
24	10.1	3.14337247E-08	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.7	6.16248536E-10
25	1.3	3.6684871E-10	1.2	3.15152764E-10	1.1	2.67387492E-10	0	2.40001322E-14
26	2	1.53749269E-09	2.1	1.686599E-09	2.2	1.84265207E-09	0	5.83507183E-15
27	10.1	7.31367632E+17	8.3	3.66256928E+17	6.4	1.64180114E+17	5.3	1.24321175E+17
28	24.2	1.40512455E+13	24.3	1.36006616E+13	24.4	1.31819847E+13	24.5	1.28048724E+13
29	23.5	2689.52777	23.3	2617.03995	23	2545.71114	21.8	684.322014
30	80.7	.0979321016	80.7	.0976435863	80.6	.0973536624	79.7	.0137379013

**VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS TABLA 3

(t-12)

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	B0	B1	B2
1	20.4890177	-9913.42359	23.1581817	-9709.7002	19.8273485	-9025.97700	-330.193954	0599.06402	57.4455
2	20.9274349	-0529.38725	17.5395523	-0306.3407	14.151009	-0207.30592	009.922151	-34520.8302	-80.9207
3	7.22513217	-11930.5204	3.10071071	-11228.4739	-1.02309843	-10520.4278	102.587033	-38375.8603	-18.8345
4	5.99510498	-10504.0053	1.87008995	-9802.01937	-2.25372570	-9100.5725	-297.705119	41140.5298	30.8240
5	0.06384951	-13305.9079	1.9505097	-12080.0708	-2.15071479	-12007.4394	-123.189355	8009.11705	15.7347
6	3.08340074	-10800.7438	-4.59403334	-10137.4551	-4.00220748	-9408.10035	-213.414093	27350.0508	20.2018
7	19.7797207	-8537.22794	10.4324951	-8388.90812	13.0852094	-8240.70929	00.9907402	-10302.0014	-0.150
8	23.1543425	-13810.1951	19.4320123	-13495.0837	15.709077	-13181.1729	-514.043045	31579.2814	72.1587
9	11.8070743	-7275.75100	8.13050005	-0952.11704	4.39342009	-0028.48375	-155.097851	7235.56853	22.4193
10	10.8088489	-5555.0511	13.4002579	-5400.15829	10.1110072	-5257.20537	493.819415	-20704.9898	-71.2250
11	7.2404323	-29890.8731	3.09091722	-29143.3483	-1.06459951	-28395.8211	-209.39925	19874.2090	33.2000
12	30.1902249	-20429.1554	20.0004704	-25727.4941	21.9420002	-25025.8103	-201.849754	13052.8104	28.1342
13	19.0005495	-30390.1032	14.908537	-29038.251	10.7505202	-28880.4011	-274.818300	22750.2013	35.3390
14	24.7413557	-43104.5163	20.0528046	-42510.1844	16.5042030	-41855.8058	239.000202	-77551.2405	-20.2704
15	12.3080100	-7910.70058	8.83540523	-7720.13701	5.3029139	-7535.50941	-117.277307	-803.009025	18.0585
16	9.70882442	-4847.44230	0.42540708	-4700.11463	3.0819928	-4352.78743	241.593741	-15002.8057	-34.0089
17	12.7921453	-7220.93073	9.30592028	-7047.5381	5.93970789	-0874.13908	80.9233343	-11073.8832	-11.1101
18	13.8798582	-9457.52843	10.4071972	-9200.85587	0.93453789	-9070.18390	-232.50058	4074.04387	35.4838
19	10.8891204	-4438.00516	7.54878143	-4290.09156	4.20243392	-4143.37719	71.102010	-7093.73019	-9.0139
20	-9.50509812	-533.952400	-12.9847244	-303.090817	-10.404351	-193.429152	-1215.30523	59502.27	170.3058

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-13)

ING. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		B0	MODELO 4	
	A0	A1	A0	A1	A0	A1		B1	B2
21	9.24773577	-6427.09441	5.77523639	-6236.48898	2.30273698	-6045.88354	549.148178	-36062.2216	-77.7395
22	11.8117636	-8112.81203	8.33910349	-7922.13979	4.86644133	-7731.46678	-66.9954319	-3785.76415	11.3468
23	11.6197292	-8290.573	8.14720112	-8099.9543	4.67467247	-7909.33539	-22.566253	-6413.9897	4.9223
24	6.3627149	-5277.13207	2.88394036	-5084.20714	-594832583	-4891.28283	297.176153	-21404.9668	-41.7983
25	10.8374622	-5753.04899	7.4432245	-5590.23361	4.0489858	-5427.41791	-35.1692177	-3546.1901	6.7772
26	9.16525897	-5692.63079	5.75021782	-5522.91558	2.33517734	-5353.20059	81.3090814	-9277.91721	-10.5627
27	20.7501481	572.42654	17.2191176	778.143128	13.6880871	983.859753	11.5366481	1109.20181	1.3046
28	23.2052059	-2140.06448	19.818712	-1980.41122	16.4322188	-1820.75816	13.1379628	-1665.4534	1.4864
29	19.5357201	-6951.39862	16.0229029	-6745.80595	12.5100856	-6540.21328	-170.293008	4158.60004	27.0194
30	29.4905549	-24980.9983	25.7506967	-24656.7669	22.0108389	-24332.5359	-785.717541	45694.363	108.9892

VI.-Análisis del comportamiento de cada modelo.

Al observar las tablas de resultados, reportados en el capítulo anterior, se puede inferir lo siguiente :

- 1.- El nivel de representación de datos es muy similar para cada modelo formulado mediante cada una de las tres teorías.
- 2.- La energía de activación fue introducida a partir de la ley de distribución Boltzmann en cada una de las tres teorías, motivo por el cual los valores de las energías predichas por tales teorías tienen valores muy parecidas entre sí (dentro de un intervalo no mayor de 10%).
- 3.- El término preexponencial de los modelos propuestos en las tres teorías difiere considerablemente de una a otra (con un margen de error mayor de 100 % en algunos casos).
- 4.- El modelo generalizado (propuesto), si bien disminuye el error de representación de los datos, en algunos casos conduce a valores negativos de la energía de activación, con lo cual se pierde el concepto de distribución de energía de Boltzmann y por lo tanto, no será recomendable su aplicación para un estudio detallado de los mecanismos de reacción. Es decir, el comportamiento obtenido para los parámetros de este modelo es más bien un comportamiento forzado.
- 5.- El modelo de Arrhenius es más representativo para algunos sistemas reactivos, en otros lo es el modelo del Estado de transición y muy pocos sistemas se ajustan a los tres modelos, ya que el modelo de Colisiones tiene valores de porcentaje de error y sumas residual de cuadrados intermedios entre los otros dos modelos.

De lo anterior se concluye que :

Las diferencias entre las tres teorías desarrolladas se deben fundamentalmente al comportamiento del factor preexponencial. Mientras que, la teoría de Arrhenius considera que todas las colisiones entre las moléculas reactivas son factibles de producir una reacción química (si poseen la energía suficiente), las otras dos teorías consideran además que deben tener cierta orientación para que se lleve a cabo una reacción química. A este último factor se le denomina factor estérico.

También puede pensarse que el número total de colisiones no esté bien calculado sólo sobre la base de la teoría cinética del gas ideal.

El factor preexponencial puede incluir cálculos incorrectos del número total de colisiones y del número de colisiones orientadas, en consecuencia, las tres teorías tienen el mismo grado de validez en un momento dado porque ninguna de ellas hace evaluaciones precisas.

Si la teoría de Arrhenius es más representativa en algunos casos y la teoría del Estado de Transición en otros, un modelo que integre las tres teorías podrá tener una representación general de todos los datos en todos los sistemas.

Una forma de proponer un modelo que involucre las tres teorías será mediante la suma de los modelos respectivos como se muestra a continuación :

Modelo Arrhenius	$k = A e^{-E_a/RT}$	modelo 1
Modelo Colisiones	$k = A' T^{1/2} e^{-E_a/RT}$	modelo 2
Modelo Estado de Transición	$k = A'' T e^{-E_a/RT}$	modelo 3
Modelo Suma *	$k = (A_1 + A_1' T^{1/2} + A_1'' T) e^{-E_a/RT}$	modelo 5

En el modelo 5, la energía de activación (E_a) puede considerarse igual a los siguientes valores propuestos :

- a) $E_{a_1} = E_a$ Arrhenius
- b) $E_{a_2} = E_a$ Colisiones
- c) $E_{a_3} = E_a$ Edo. Transición

d)
$$E_{a_4} = \left(\frac{E_{a \text{ Arrhenius}} + E_{a \text{ Colisiones}} + E_{a \text{ Edo. Transición}}}{3} \right) / 3$$

Estos valores están basados en las conclusiones escritas anteriormente e indican que la energía de activación se mantiene casi constante para los tres primeros modelos.

Al observar que la estructura del término preexponencial es la suma :

$$A_1 + A_1' T^{1/2} + A_1'' T$$

* A_1, A_1' y A_1'' del modelo suma son diferentes de A_1, A_1' y A_1'' de cada modelo tradicional (Arrhenius, Colisiones y estado de transición).

y dado que muchas propiedades físicas de las sustancias químicas se pueden representar por un modelo matemático, entonces, un modelo obvio para el término preexponencial es : $A_2 + A_1' T + A_1'' T^2$

con lo cual, el modelo de k será :

$$k = (A_2 + A_1' T + A_1'' T^2) e^{-E_a/RT} \quad \text{modelo 6}$$

en donde E_a podrá tener los mismos valores que los propuestos para el modelo 5 .

En las siguientes secciones se analizaban los comportamientos de estos dos últimos conjuntos de modelos (5 y 6).

6.1'- Análisis de los modelos del tipo 5.

$$\text{Modelo } k = (A_1 + A_1' T^{1/2} + A_1'' T) e^{-E_a/RT}$$

6.1.1.- Modelo del tipo 5 con la energía de activación calculada con la ecuación de Arrhenius.

A continuación se presenta una tabla comparativa que incluye a los modelos de Arrhenius (1), de Colisiones (2), del Estado de transición (3) y el modelo 5 A :

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 5 A %ERR. SUM.RES.CUAD.
1	5.1 1.25259828E-08	5.1 1.23619144E-08	5.1 1.21988298E-08	1.7 4.30730015E-10
2	10.4 .489154187	10.5 .49392408	10.5 .498839833	2.5 .0170351993
3	3.1 1.71695852E-04	3.2 1.80886352E-04	3.3 1.8990541E-04	0 1.14245053E-08
4	6.5 3.60371498E-04	6.4 3.50785314E-04	6.3 3.41330989E-04	0 2.4060865E-08
5	.8 5.99744114E-08	.8 5.67333965E-08	.7 5.35847628E-08	0 1.77850006E-12
6	1.2 1.36798584E-07	1.2 1.32605202E-07	1.2 1.28477498E-07	.1 2.27275651E-09
7	1.4 1.66726765E-10	1.5 1.24653904E-10	1.6 1.43933122E-10	0 3.22621116E-16
8	6.4 .30354524	6.4 .307045384	6.4 .305566274	6.1 .303840603
9	3.6 .0348113299	3.5 .03334107	3.4 .0319017894	.1 1.58123704E-05
10	5 1.94644408E-04	5.1 1.97478052E-04	5.1 2.00332689E-04	1.9 6.71138641E-06
11	3.6 1.74157849E-13	3.6 1.68742193E-13	3.5 1.63410888E-13	.8 3.09433787E-15
12	4.9 178036459	4.9 173462537	4.8 168951941	3.5 16681968.9
13	3.5 1.6323135E-03	3.5 1.61254159E-03	3.5 9.92965365E-04	1.4 6.18835218E-05
14	1.5 2.51792762E-10	1.6 2.5760524E-10	1.6 2.6349976E-10	.7 2.84349479E-11
15	10.1 3.72628267E-09	10 3.63518538E-09	9.9 3.55119242E-09	7.5 1.14487905E-09
16	3.5 7.86886697E-09	3.5 8.12807958E-09	3.5 8.39176995E-09	1.4 6.38638947E-10
17	7.7 6.60192177E-09	7.9 6.79288001E-09	8 7.03577251E-09	6.7 1.60000451E-08
18	8 5.45361278E-11	7.9 5.33178722E-11	7.9 5.21126145E-11	2.9 1.76064984E-12
19	1.3 1.72861377E-07	1.3 1.88054395E-07	1.4 2.03927946E-07	.5 1.27042418E-08
20	449.3 3.87510226E-09	447.1 3.86271517E-09	444.9 3.85031916E-09	27.2 1.2903579E-11

*** DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA***

(t-15)

SA

SISTEMA	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 A	
NO.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.
21	12.8	5.42843371E-08	12.8	5.48981895E-08	12.9	5.55158335E-08	3.7	1.62012241E-09
22	5.1	1.47051101E-10	5	1.40605018E-10	5	1.34134771E-10	3.5	3.6100354E-11
23	3.2	1.50619827E-11	3.1	1.40033209E-11	3.1	1.29893811E-11	2.5	6.03358231E-12
24	10.1	3.14337247E-08	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.5	5.19750225E-10
25	1.3	3.6664871E-10	1.2	3.15152704E-10	1.1	2.67367492E-10	0	9.78254546E-18
26	2	1.53749209E-09	2.1	1.680599E-09	2.2	1.84205207E-09	0	2.10339321E-14
27	10.1	7.31307033E+17	8.3	3.60250928E+17	6.4	1.64180114E+17	6.7	1.64075823E+17
28	24.2	1.40512455E+13	24.3	1.30008010E+13	24.4	1.31819847E+13	25.5	1.22025103E+13
29	23.5	2089.52777	23.3	2017.03995	23	2545.71114	25.0	090.981082
30	80.7	.0979321010	80.7	.0970435303	80.0	.0973538824	107	1.00444222E-03

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS TABLA 5

(t-16)

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
1	20.489	-9913.424	23.159	-9709.7	19.827	-9025.978	3.97350120E+13	-4.04924472E+12	1.370501E+11
2	20.927	-0529.567	17.54	-0308.347	14.152	-0207.300	-2.13184515E+11	2.38609721E+10	-004900844
3	7.225	-11930.52	3.101	-11228.474	-1.024	-10520.428	-52170.104	2857.239	-38.0852
4	5.995	-10504.005	1.871	-9802.019	-2.254	-9100.572	30297.201	-1593.341	21.2050
5	0.004	-13305.908	1.957	-12000.077	-2.151	-12007.439	10022.511	-840.05	11.4741
6	3.083	-10800.744	-4.459	-10137.455	-4.002	-9408.100	2945.302	-152.151	1.9915
7	19.78	-8557.238	10.432	-8388.908	13.065	-8240.708	-4.43137244E+09	502053514	-10290151.21
8	23.154	-13810.195	19.432	-13495.084	15.71	-13181.179	1.54410482E+12	-1.22213599E+11	2.43507737E+09
9	11.808	-7275.752	8.131	-6952.118	4.393	-6026.484	0759498.00	-520002.791	10209.3247
10	10.809	-5555.051	13.40	-5400.198	10.112	-5257.200	-3.03117505E+09	353002073	-10240725.9
11	7.240	-29890.873	3.091	-29143.348	-1.005	-28395.821	97919.823	-4990.975	04.4800
12	30.19	-20429.155	20.000	-25727.484	21.943	-25025.81	7.62485005E+14	-4.10705337E+13	5.47801838E+11
13	19.007	-30390.103	14.909	-29038.251	10.751	-28860.401	1.80930935E+10	-934224018	12300013.5
14	24.741	-43104.510	20.053	-42510.184	10.504	-41655.800	-3.55530394E+12	1.99013581E+11	-2.75824075E+09
15	12.308	-7910.707	8.635	-7720.138	5.303	-7335.509	8593711.41	-857747.855	21947.1032
16	9.709	-4847.442	0.425	-4700.115	3.082	-4552.787	-1204387.05	142344.029	-4143.5437
17	12.792	-7220.937	9.300	-7047.538	5.94	-6874.14	-7430014.01	830913.085	-22418.0497
18	13.68	-9457.528	10.407	-9200.890	0.935	-9070.184	70980231	-7773945.45	198849.090
19	10.889	-4438.005	7.540	-4290.092	4.202	-4143.377	-904988.008	118053.035	-3453.7302
20	-9.503	-533.952	-12.985	-303.091	-10.404	-193.429	.029	-3E-03	1E-04

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-17)

54

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 A		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
21	9.248	-0427.094	5.775	-0230.489	2.303	-0045.884	-1019175.93	100941.105	-4200.8157
22	11.612	-0112.812	8.339	-7922.14	4.800	-7731.407	3203044.47	-320382.497	8195.1052
23	11.02	-8290.573	8.147	-8099.934	4.075	-7909.335	1258318.38	-117400.490	3004.9084
24	0.303	-5277.132	2.884	-5084.207	-0.595	-4891.283	-46857.423	5030.862	-127.8499
25	10.837	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	773307.730	-80005.114	2215.2023
26	9.105	-5092.031	5.75	-5322.910	2.335	-5353.201	-180059.704	21232.804	-575.3542
27	20.75	572.427	17.219	778.143	13.088	983.80	3.47004305E+09	-239492731	5735001.48
28	23.205	-2140.004	19.819	-1980.411	10.432	-1820.758	0.34927007E+10	-5.72199193E+09	158445833
29	19.530	-0951.399	10.023	-0745.800	12.51	-0540.213	1.7174072E+10	-1.05908502E+09	40098407.1
30	29.491	-24900.998	25.751	-24050.707	22.011	-24332.530	2.43511031E+15	-1.92004332E+14	3.79002599E+12

En la mayoría de los sistemas, el modelo 5-A es más representativo del cómputo de datos por tener menor porcentaje de error y menor suma residual de cuadrados.

6.1.2.- Modelo del tipo 5 con la energía de activación calculada con el modelo de Colisiones.

La tabla siguiente incluye los resultados obtenidos por los modelos de Arrhenius (1), de Colisiones (2), del Estado de Transición (3) y el modelo 5 C:

*** DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADRADOS PARA CADA SISTEMA** TABLA 6

(t-18)

SISTEMA	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 C	
NO.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.
1	5.1	1.25259223E-08	5.1	1.23019144E-08	5.1	1.21988293E-08	1.7	4.02005967E-10
2	10.4	.439154187	10.5	.49398403	10.5	.498839233	2.0	.010094179
3	3.1	1.71095852E-04	3.2	1.80030852E-04	3.3	1.8990541E-04	0	1.23010002E-08
4	0.5	3.00371493E-04	0.4	3.50785314E-04	0.3	3.41330939E-04	0	2.24085211E-08
5	.3	5.99744114E-08	.3	5.07338885E-08	.7	5.35847628E-08	0	2.23503149E-12
6	1.2	1.30798584E-07	1.2	1.32005202E-07	1.2	1.28477498E-07	.1	2.13004007E-09
7	1.4	1.00720705E-10	1.5	1.24053904E-10	1.0	1.43983122E-10	0	4.20049238E-10
8	0.4	.30854524	0.4	.307045384	0.4	.305500274	0.1	.293732833
9	3.0	.0348113299	3.5	.03334107	3.4	.0319017894	.1	0.02312949E-00
10	5	1.94044403E-04	5.1	1.97478052E-04	5.1	2.00332089E-04	1.8	0.29023815E-00
11	3.0	1.74157849E-13	3.0	1.08742193E-13	3.5	1.03410888E-13	.7	2.34737583E-15
12	4.9	173030459	4.9	173402537	4.8	108951941	3.5	17442797.1
13	3.5	1.0323135E-03	3.5	1.01254159E-03	3.5	9.92905305E-04	1.4	0.47530014E-05
14	1.5	2.51792702E-10	1.0	2.5700324E-10	1.0	2.0349976E-10	.7	2.90109519E-11
15	10.1	3.72023267E-09	10	3.03518538E-09	9.9	3.55119242E-09	7.4	1.11704284E-09
16	3.5	7.80330097E-09	3.5	0.12807958E-09	3.5	8.39170995E-09	1.4	5.83185375E-10
17	7.7	0.00192177E-09	7.9	0.79288001E-09	8	7.03577251E-09	0.0	1.52230002E-08
18	8	5.45301278E-11	7.9	5.33178722E-11	7.9	5.21120145E-11	3	1.80634984E-12
19	1.3	1.72801377E-07	1.3	1.88054895E-07	1.4	2.03927940E-07	.5	1.30507082E-08
20	449.3	3.87510220E-09	447.1	3.80271517E-09	444.9	3.85031910E-09	32.9	1.92154514E-11

5C

% DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADRADOS PARA CADA SISTEMA

(t-19)

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 5 C %ERR. SUM.RES.CUAD.
21	12.8 5.42843371E-08	12.8 5.48981895E-08	12.9 5.53158333E-08	3.9 1.76256081E-09
22	5.1 1.47031161E-10	5 1.4665618E-10	5 1.34434771E-10	3.3 3.53992165E-11
23	3.2 1.50619827E-11	9.1 1.40033269E-11	3.1 1.29693811E-11	2.5 5.85999381E-12
24	10.1 3.14337247E-08	10.2 3.21299382E-08	10.3 3.28343129E-08	2.7 5.72019773E-10
25	1.3 3.6684871E-10	1.2 3.15152764E-10	1.1 2.67387492E-10	0 1.42363022E-18
26	2 1.53749269E-09	2.1 1.686599E-09	2.2 1.84265207E-09	0 2.43719225E-14
27	10.1 7.31367632E+17	8.3 3.66256928E+17	6.4 1.64186114E+17	5.9 1.35247845E+17
28	24.2 1.40512493E+13	24.3 1.36668616E+13	24.4 1.31819847E+13	25.6 1.23209375E+13
29	23.5 2639.32777	23.3 2617.03995	23 2545.71114	24.8 696.21453
30	80.7 .0979821016	80.7 .0976435863	80.6 .0973538824	175.5 1.72972135E-03

5C

)

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS TABLA 7

(t-20)

50

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 C		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
1	20.489	-9913.424	23.158	-9709.7	19.827	-9029.978	2.3810107E+13	-2.79810000E+12	8.2831799E+10
2	20.927	-0329.367	17.54	-0308.347	14.152	-0207.300	-1.31321203E+11	1.40738919E+10	-407403418
3	7.225	-11930.52	3.101	-11228.474	-1.024	-10520.428	-33388.305	1804.271	-23.7580
4	5.995	-10504.005	1.871	-9802.019	-2.254	-9100.572	17924.311	-950.213	12.7554
5	0.004	-13305.908	1.957	-12080.077	-2.151	-12007.439	9195.309	-491.895	0.7074
6	3.083	-10800.744	-0.459	-10137.455	-4.002	-9408.100	1733.388	-90.141	1.1681
7	19.78	-8537.228	10.432	-8388.908	13.085	-8240.708	-3.17973012E+09	383008700	-10710807.11
8	23.154	-13810.195	19.432	-13495.084	15.71	-13181.173	9.1795205E+11	-7.29271288E+10	1.45901480E+09
9	11.808	-7275.752	8.131	-6952.118	4.393	-6028.484	3920931.54	-305260.901	0001.9908
10	10.809	-8555.051	13.40	-8400.158	10.112	-8237.200	-1.85202338E+09	215354490	-0217150.88
11	7.240	-29890.873	3.091	-29143.348	-1.065	-28395.821	57554.507	-2954.790	38.4097
12	30.19	-20429.133	20.000	-25727.484	21.943	-25025.81	4.00274921E+14	-2.4303404E+13	3.27800743E+11
13	19.007	-30390.103	14.909	-29038.251	10.751	-28880.401	1.11234039E+10	-570704900	7395088.58
14	24.741	-43104.510	20.053	-42510.184	10.504	-41855.800	-2.24005331E+12	1.24803028E+11	-1.71171274E+09
15	12.308	-7910.707	8.835	-7720.198	5.303	-7535.509	5119930.37	-517081.72	13425.2703
16	9.709	-4847.442	0.425	-4700.115	3.082	-4552.787	-747107.810	87074.147	-2534.8537
17	12.792	-7220.937	9.300	-7047.538	5.94	-6874.14	-4923739.09	540514.234	-14172.7270
18	13.66	-9457.528	10.407	-9200.850	0.935	-9070.184	45743920.8	-4052249.05	119880.004
19	10.699	-4438.005	7.540	-4290.092	4.202	-4143.377	-053023.910	77970.402	-2215.032
20	-9.505	-533.952	-12.965	-303.091	-10.404	-193.429	.018	-2E-03	1E-04

**VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-21)

5C

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 C		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
21	9.248	-6427.094	5.775	-6236.489	2.303	-6045.884	-1000118.65	102743.767	-2619.9801
22	11.812	-8112.812	8.339	-7922.14	4.800	-7731.467	1866438.81	-186984.318	4891.214
23	11.62	-8290.573	8.147	-8099.934	4.675	-7909.335	659649.194	-64115.816	1728.9493
24	6.363	-5277.132	2.884	-5084.207	-0.595	-4891.283	-30307.663	3103.169	-78.4342
25	10.837	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	395865.863	-42170.018	1214.2335
26	9.165	-5692.631	5.75	-5522.916	2.335	-5353.201	-127266.704	14130.764	-374.4632
27	20.75	572.427	17.219	778.143	13.688	983.86	855405964	-54282473.5	2036652.64
28	23.205	-2140.064	19.819	-1980.411	16.432	-1820.758	2.51634779E+10	-2.36697878E+09	77245936.8
29	19.536	-6951.399	16.023	-6745.806	12.51	-6540.213	9.89888757E+09	-965856973	23933176.5
30	29.491	-24980.998	25.751	-24656.767	22.011	-24332.536	1.55661943E+15	-1.22630579E+14	2.42594279E+12

Como puede observarse, el modelo 5 C es más representativo en la mayoría de los sistemas.

6.1.3.- Modelo del tipo 5 con la energía de activación calculada con el modelo del Estado de Transición.

La tabla que se incluye a continuación muestra los resultados comparativos de los modelos de Arrhenius (1), de Colisiones (2), del Estado de Transición (3) y el modelo 5 T :

5T

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 5 T %ERR. SUM.RES.CUAD.
1	5.1 1.25259823E-08	5.1 1.23619144E-08	5.1 1.21988298E-08	1.8 4.93153235E-10
2	10.4 .493154187	10.5 .49398408	10.5 .498839833	2.7 .0204132671
3	3.1 1.71695852E-04	3.2 1.80686852E-04	3.3 1.8970541E-04	0 1.23394428E-08
4	6.5 3.60371498E-04	6.4 3.50785314E-04	6.3 3.41330989E-04	0 2.17013575E-06
5	.8 5.79744114E-08	.8 5.67338885E-08	.7 5.35847623E-08	0 2.921324E-13
6	1.2 1.36798584E-07	1.2 1.32605202E-07	1.2 1.28477498E-07	.1 2.07677105E-09
7	1.4 1.66726765E-10	1.5 1.24653904E-10	1.6 1.43983122E-10	0 4.52448545E-16
8	6.4 .30854524	6.4 .307045384	6.4 .305566274	6.1 .2938889
9	3.6 .0348113299	3.5 .03334107	3.4 .0319017894	.1 2.04519791E-0
10	5 1.94644408E-04	5.1 1.97478052E-04	5.1 2.00332689E-04	1.8 5.8906367E-0
11	3.6 1.74157849E-13	3.6 1.68742193E-13	3.5 1.63410888E-13	.6 1.74670916E-1
12	4.9 178036459	4.9 173462537	4.8 168951941	3.6 18179319.
13	3.5 1.0323135E-03	3.5 1.01254139E-03	3.5 9.92965365E-04	1.5 6.77758367E-05
14	1.5 2.51792762E-10	1.6 2.5760524E-10	1.6 2.6349976E-10	.7 2.97114168E-11
15	10.1 3.72023267E-09	10 3.63518538E-09	9.9 3.55119242E-09	7.4 1.09043212E-09
16	3.5 7.8686697E-09	3.5 8.12807953E-09	3.5 8.39176995E-09	1.3 5.29727324E-10
17	7.7 6.60192177E-09	7.9 6.79288001E-09	8 7.03577251E-09	6.5 1.44720071E-08
18	8 5.45361278E-11	7.9 5.33178722E-11	7.9 5.21126145E-11	3.1 1.64735718E-12
19	1.3 1.72861377E-07	1.3 1.38054895E-07	1.4 2.03927946E-07	.5 1.35085492E-08
20	449.3 3.87310226E-09	447.1 3.86271517E-09	444.9 3.85031916E-09	38.6 2.68238686E-11

% DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADRADOS PARA CADA SISTEMA

(t-23)

5T

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR.	SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR.	SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR.	SUM.RES.CUAD.	MODELO 5 T %ERR.	SUM.RES.CUAD.
21	12.8	5.42643371E-08	12.8	5.46981895E-08	12.9	5.55158333E-08	4.2	1.91042646E-09
22	5.1	1.47051161E-10	5	1.40665618E-10	5	1.34434771E-10	3.5	3.46390687E-11
23	3.2	1.50619827E-11	3.1	1.40033269E-11	3.1	1.29893811E-11	2.5	5.68422128E-12
24	10.1	3.14337247E-08	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.9	6.28091006E-10
25	1.3	3.6684571E-10	1.2	3.15152764E-10	1.1	2.67387492E-10	0	4.2618468E-18
26	2	1.93749269E-09	2.1	1.686599E-09	2.2	1.84265207E-09	0	2.50255215E-14
27	10.1	7.31367632E+17	8.3	3.66256928E+17	6.4	1.64180114E+17	5.7	1.33230693E+17
28	24.2	1.40512455E+13	24.3	1.36006616E+13	24.4	1.31819847E+13	25.6	1.23064542E+13
29	23.5	2689.52777	23.3	2617.03995	23	2545.71114	24	701.175413
30	80.7	.0979321016	80.7	.0976435863	80.6	.0973538824	184	1.78257117E-03

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS TABLA 9

(t-24)

ING. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 T		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
1	20.489	-9913.424	23.153	-9709.71	19.827	-9025.978	1.44001676E+13	-1.09893010E+12	5.05027502E+10
2	20.927	-6529.387	17.54	-6308.347	14.152	-6207.306	-8.04033055E+10	8.90702099E+09	-248303494
3	7.225	-11930.52	3.101	-11228.474	-1.024	-10520.428	-20808.942	1110.870	-14.4541
4	5.995	-10504.005	1.871	-9802.019	-2.294	-9100.572	10751.019	-573.985	7.759
5	0.004	-13305.908	1.957	-12080.077	-2.151	-12007.439	5417.545	-293.99	4.1039
6	3.683	-10800.744	-4.459	-10137.459	-4.602	-9406.100	1035.93	-54.251	.7202
7	19.78	-8537.228	10.432	-8368.903	13.085	-8240.708	-2.07790804E+09	241408351	-6521599.1
8	23.154	-13810.195	19.432	-13485.084	15.71	-13181.173	5.49715585E+11	-4.3841449E+10	880553430
9	11.808	-7275.752	8.131	-6952.118	4.393	-6028.484	2331973.81	-183355.490	3082.0057
10	10.809	-5555.051	13.40	-5400.158	10.112	-5257.200	-1.12426275E+09	130318043	-3750188.08
11	7.240	-29890.873	3.091	-29143.348	-1.065	-28395.821	34339.118	-1776.413	23.3003
12	30.19	-20429.155	20.000	-25727.484	21.943	-25025.81	2.75489021E+14	-1.4710221E+13	1.99057079E+11
13	19.007	-30390.103	14.909	-29038.251	10.751	-28680.401	0.71170873E+09	-340177240	4509050.08
14	24.741	-43104.510	20.053	-42310.184	10.504	-41855.600	-1.38843890E+12	7.07018258E+10	-1.04510734E+09
15	12.508	-7910.707	8.835	-7720.138	5.303	-7535.509	3132488.19	-321014.72	8431.3284
16	9.709	-4847.442	6.425	-4700.115	3.082	-4552.787	-450941.503	53249.235	-1528.7297
17	12.793	-7220.937	9.300	-7047.538	5.94	-6874.14	-3111236.92	334321.797	-8584.2793
18	13.88	-9457.528	10.407	-9200.850	0.935	-9070.184	27563401.91	-2820027.25	73354.380
19	10.889	-4430.005	7.540	-4290.092	4.202	-4143.377	-417340.212	46033.050	-1349.2837
20	-9.503	-533.932	-12.985	-303.091	-10.404	-193.429	.011	-1E-03	0

5T

**VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t- 25)

NÚM. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 T		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
21	9.248	-6427.094	5.775	-6236.469	2.303	-6045.684	-614193.302	62914.417	-1599.7622
22	11.812	-8112.812	8.339	-7922.14	4.866	-7731.467	1113625.98	-114111.604	3050.2498
23	11.62	-8290.573	8.147	-8099.954	4.675	-7909.335	376589.629	-38786.556	1099.931
24	6.363	-5277.132	2.864	-5084.207	-1.595	-4891.283	-18592.798	1893.393	-47.5994
25	10.837	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	215613.992	-23903.55	718.9473
26	9.165	-5692.631	5.75	-5522.916	2.335	-5353.201	-82642.611	8973.674	-232.9243
27	20.75	572.427	17.219	778.143	13.688	983.86	139566364	-13967806.9	1222781.63
28	23.205	-2140.064	19.819	-1980.411	16.432	-1820.758	1.19201814E+10	-1.3203782E+09	50176272.3
29	19.536	-6951.399	16.023	-6745.806	12.51	-6540.213	5.82846338E+09	-574677496	14393426.1
30	29.491	-24980.998	25.751	-24656.767	22.011	-24332.536	9.93339874E+14	-7.87484188E+13	1.56131763E+12

El modelo 5 T es más representativo del cómputo de datos en la mayor parte de los sistemas, porque tiene menor porcentaje de error y menor suma residual de cuadrados.

6.1.4.- Modelo del tipo 5 con la energía de activación calculada como el promedio de las energías de las tres teorías.

Los modelos de Arrhenius (1), de Colisiones (2), del Estado de transición (3) y el modelo 5 M se muestran en la tabla comparativa siguiente :

51

SISTEMA NO.	%ERR.	MODELO 1 SUM.RES.CUAD.	%ERR.	MODELO 2 SUM.RES.CUAD.	%ERR.	MODELO 3 SUM.RES.CUAD.	%ERR.	MODELO 5M SUM.RES.CUAD.
1	5.1	1.25259828E-08	5.1	1.23019144E-08	5.1	1.21988298E-08	1.7	4.02030178E-10
2	10.4	.489154187	10.5	.49398408	10.5	.498839833	2.0	.0180940548
3	3.1	1.71695852E-04	3.2	1.80030852E-04	3.3	1.8990541E-04	0	1.21951223E-08
4	0.5	3.00371492E-04	0.4	3.50735314E-04	0.3	3.41330989E-04	0	2.24150404E-08
5	.3	5.99744114E-08	.8	5.6733885E-08	.7	5.35847028E-08	0	2.1027584E-12
6	1.2	1.30798584E-07	1.2	1.32005202E-07	1.2	1.28477498E-07	.1	2.13300405E-09
7	1.4	1.00720705E-10	1.5	1.24053904E-10	1.0	1.43983122E-10	0	4.20049238E-10
8	0.4	.30854524	0.4	.307045384	0.4	.305500274	6.1	.298099719
9	3.0	.0348113299	3.5	.03334107	3.4	.0319017894	.1	0.01114073E-00
10	5	1.94044408E-04	5.1	1.97478052E-04	5.1	2.00332089E-04	1.8	0.29830182E-00
11	3.0	1.74157849E-13	3.0	1.08742193E-13	3.5	1.03410888E-13	.7	2.347105E-15
12	4.9	178030459	4.9	173402537	4.8	108951941	3.5	17442780.9
13	3.5	1.0323135E-03	3.5	1.01234159E-03	3.5	9.92905365E-04	1.4	0.47571491E-05
14	1.5	2.51792702E-10	1.0	2.5700524E-10	1.0	2.0349970E-10	.7	2.90040249E-11
15	10.1	3.72023207E-09	10	3.03518538E-09	9.9	3.55119242E-09	7.4	1.11705550E-09
16	3.5	7.80880097E-09	3.5	8.12807958E-09	3.5	8.39170995E-09	1.4	5.83040579E-10
17	7.7	0.00192177E-09	7.9	0.79288001E-09	8	7.03577251E-09	0.0	1.52230404E-08
18	8	5.45301278E-11	7.9	5.33178722E-11	7.9	5.21120145E-11	3	1.8003788E-12
19	1.3	1.72801377E-07	1.3	1.88054895E-07	1.4	2.03927940E-07	.5	1.30450765E-08
20	449.3	3.87510220E-09	447.1	3.00271517E-09	444.9	3.85031910E-09	32.9	1.9215425E-11

% DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA

(t-27)

54

SISTEMA NO.	XERR.	MODELO 1 SUM.RES.CUAD.	XERR.	MODELO 2 SUM.RES.CUAD.	XERR.	MODELO 3 SUM.RES.CUAD.	XERR.	MODELO 5M SUM.RES.CUAD.
21	12.8	5.42843371E-08	12.8	5.48961895E-08	12.9	5.55198333E-08	3.9	1.76256081E-09
22	5.1	1.47051161E-10	5	1.40665618E-10	5	1.34434771E-10	3.5	3.54004743E-11
23	3.2	1.50619827E-11	3.1	1.40033269E-11	3.1	1.29893811E-11	2.5	5.85963549E-12
24	10.1	3.14337247E-08	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.7	5.71967182E-10
25	1.3	3.6684871E-10	1.2	3.15152764E-10	1.1	2.67387492E-10	0	1.22309205E-18
26	2	1.53749269E-09	2.1	1.686599E-09	2.2	1.84265207E-09	0	2.39914149E-14
27	10.1	7.31367632E+17	8.3	3.66256926E+17	6.4	1.64180114E+17	5.9	1.35247953E+17
28	24.2	1.40512455E+13	24.3	1.36008616E+13	24.4	1.31819847E+13	25.6	1.23210644E+13
29	23.5	2689.52777	23.3	2617.03995	23	2545.71114	24.8	696.21453
30	80.7	.0979321016	80.7	.0976435863	80.6	.0973538824	175.5	1.72972275E-03

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS TABLA 11

(t-28)

SM

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5 M		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
1	26.489	-9913.424	23.158	-9769.7	19.827	-9628.978	2.38100247E+13	-2.79808985E+12	8.28313042E+10
2	20.927	-6529.387	17.54	-6308.347	14.152	-6207.306	-1.313214E+11	1.46739138E+10	-407404028
3	7.225	-11930.52	3.101	-11228.474	-1.024	-10526.428	-33387.085	1804.206	-23.7577
4	5.995	-10564.665	1.871	-9862.619	-2.254	-9166.572	17924.33	-950.214	12.7554
5	6.064	-13365.908	1.957	-12686.677	-2.151	-12007.439	9197.132	-491.991	6.7667
6	3.683	-10866.744	-4.459	-10137.455	-4.602	-9408.166	1733.248	-90.133	1.188
7	19.76	-8537.228	16.432	-8388.968	13.085	-8240.708	-3.17973612E+09	383005760	-10710867.1
8	23.154	-13810.195	19.432	-13495.684	15.71	-13181.173	9.17785678E+11	-7.29138652E+10	1.45875088E+09
9	11.866	-7275.752	8.131	-6952.118	4.393	-6628.484	3926764.72	-305273.796	6661.7336
10	16.809	-5555.051	13.46	-5406.158	10.112	-5257.266	-1.85211053E+09	215364588	-6217443.27
11	7.246	-29890.873	3.091	-29143.348	-1.065	-28395.821	57554.083	-2954.771	38.4694
12	30.19	-26429.155	26.066	-25727.484	21.943	-25025.81	4.60275051E+14	-2.43634112E+13	3.27800841E+11
13	19.067	-30390.103	14.909	-29638.251	10.751	-28886.401	1.11300693E+10	-571045503	7400078.38
14	24.741	-43164.516	20.653	-42510.184	16.564	-41855.866	-2.24108193E+12	1.24826732E+11	-1.71204031E+09
15	12.308	-7916.767	8.835	-7726.138	5.363	-7535.509	5119893.23	-517677.294	13425.1571
16	9.769	-4847.442	6.423	-4700.115	3.082	-4552.787	-747134.289	87670.243	-2534.4402
17	12.792	-7220.937	9.366	-7047.538	5.94	-6874.14	-4923736.77	540513.928	-14172.7193
18	13.88	-9457.528	10.407	-9266.856	6.935	-9076.184	45743865.2	-4652242.47	119879.836
19	10.889	-4436.005	7.546	-4290.692	4.202	-4143.377	-653261.597	78004.076	-2215.8373
20	-9.565	-533.952	-12.985	-363.691	-16.404	-193.429	.018	-2E-03	1E-04

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-29)

54

ING. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 5M		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
21	9.248	-6427.094	5.775	-6236.489	2.303	-6045.884	-1000118.65	102743.767	-2619.980
22	11.812	-8112.812	8.339	-7922.14	4.866	-7731.467	1866394.32	-186979.775	4891.098
23	11.62	-8290.573	8.147	-8099.954	4.675	-7909.335	659692.796	-64120.261	1729.0634
24	6.363	-5277.132	2.884	-5084.207	-1.593	-4891.283	-30308.02	3103.205	-78.4351
25	10.837	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	399862.278	-42169.623	1214.2226
26	9.165	-5692.631	5.75	-5522.916	2.333	-5353.201	-127262.787	14130.339	-374.4517
27	20.75	572.427	17.219	776.143	13.689	983.86	695404944	-54282377.4	2036650.38
28	23.205	-2140.064	19.819	-1980.411	16.432	-1820.758	2.51612368E+10	-2.38672792E+09	77238945.8
29	19.536	-6951.399	16.023	-6745.806	12.51	-6540.213	9.69888757E+09	-963856973	23933176.5
30	29.491	-24960.998	25.751	-24656.767	22.011	-24332.536	1.53061964E+15	-1.22630396E+14	2.42594311E+12

Del análisis comparativo en la tabla anterior se concluye que, el modelo 5 M representa mejor a los sistemas.

6.2.- Análisis de los modelos del tipo 6.

$$\text{Modelo} \quad k = (A + A'T + A'' T^2) e^{-E_a/RT}$$

6.2.1.- Modelo del tipo 6 con la energía de activación, calculada con la ecuación de Arrhenius.

A continuación se presenta una tabla comparativa que incluye a los modelos de Arrhenius (1), de Colisiones (2) del Estado de Transición (3) y el modelo 6 A :

*** DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA** TABLA 12

(t-30)

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 4A %ERR. SUM.RES.CUAD.
1	5.1 1.25259828E-08	5.1 1.23619144E-08	5.1 1.21988298E-08	1.5 5.20651003E-10
2	10.4 .499154187	10.5 .49398408	10.5 .498839833	2.4 .0163500767
3	3.1 1.71695852E-04	3.2 1.80686852E-04	3.3 1.8990541E-04	0 3.62981207E-10
4	6.5 3.60371498E-04	6.4 3.50785314E-04	6.3 3.41330989E-04	0 7.62150553E-10
5	.8 5.99744114E-08	.8 5.67338865E-08	.7 5.35847628E-08	0 2.60862176E-11
6	1.2 1.36798584E-07	1.2 1.32605202E-07	1.2 1.28477498E-07	0 4.84465898E-11
7	1.4 1.06726765E-10	1.5 1.24653904E-10	1.6 1.43983122E-10	0 4.50427392E-17
8	6.4 .30854524	6.4 .307045384	6.4 .305566274	6.2 .304371773
9	3.6 .0348113299	3.5 .03334107	3.4 .0319017894	.2 3.07871275E-05
10	5 1.94644408E-04	5.1 1.97478052E-04	5.1 2.00332689E-04	1.9 5.34209874E-06
11	3.6 1.74157849E-13	3.6 1.68742193E-13	3.5 1.63410888E-13	.9 3.23918393E-15
12	4.9 178036459	4.9 173462537	4.8 168951941	3.5 16297921.3
13	3.5 1.0323138E-03	3.5 1.01254159E-03	3.5 9.92965365E-04	1.2 8.60877121E-05
14	1.5 2.51792762E-10	1.6 2.5760524E-10	1.6 2.6349976E-10	.7 3.96745965E-11
15	10.1 3.72023267E-09	10 3.63518538E-09	9.9 3.55119242E-09	7.3 1.08502209E-09
16	3.5 7.86886697E-09	3.5 8.12807988E-09	3.5 8.39176995E-09	1.5 6.06793307E-10
17	7.7 6.60192177E-09	7.9 6.79288001E-09	8 7.03577251E-09	6.8 1.58189423E-08
18	8 5.45361278E-11	7.9 5.33178722E-11	7.9 5.21126145E-11	2.8 1.5792837E-12
19	1.3 1.72861377E-07	1.3 1.88084895E-07	1.4 2.0392794E-07	.5 1.27046209E-08
20	1449.3 3.87510226E-09	1447.1 3.86271517E-09	1444.9 3.85031916E-09	20.4 7.37817065E-12

% DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA

(t-31)

SISTEMA	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 6 A	
NO.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.
21	12.8	5.42843371E-08	12.8	5.48981895E-08	12.9	5.55158333E-08	3.4	1.44850558E-09
22	5.1	1.47051161E-10	5	1.40665618E-10	5	1.34434771E-10	3.4	3.40707712E-11
23	3.2	1.50619827E-11	3.1	1.40033269E-11	3.1	1.29893811E-11	2.5	5.71129373E-12
24	10.1	3.14337247E-08	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.4	4.52951377E-10
25	1.3	3.6684871E-10	1.2	3.15152764E-10	1.1	2.67387492E-10	0	3.87836904E-16
26	2	1.53749269E-09	2.1	1.686599E-09	2.2	1.84265207E-09	0	1.42919601E-15
27	10.1	7.31367632E+17	8.3	3.66256928E+17	6.4	1.64180114E+17	7.5	2.24401115E+17
28	24.2	1.40512455E+13	24.3	1.36008616E+13	24.4	1.31819847E+13	25.5	1.20196787E+13
29	23.5	2689.52777	23.3	2617.03995	23	2545.71114	26.1	691.751113
30	80.7	.0979321016	80.7	.0976435863	80.6	.0973538824	155.8	1.2314905E-03

**VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS TABLA 13

(t-32)

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4 A		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
1	20.489	-9913.424	23.158	-9709.7	19.827	-9025.978	9.77057153E+12	-0.57550908E+10	114220917
2	20.927	-0529.387	17.54	-0308.347	14.152	-0207.300	-5.17075548E+10	328550233	-508820.005
3	7.225	-11930.52	3.101	-11229.474	-1.024	-10520.428	-11800.417	18.851	-6.7E-03
4	5.995	-10004.005	1.871	-9802.019	-2.254	-9100.572	7789.714	-10.524	3.7E-03
5	0.004	-13005.908	1.957	-12000.077	-2.151	-12007.439	4204.803	-5.040	2.1E-03
6	3.003	-10000.744	-4.459	-10137.455	-4.602	-9408.100	670.273	-1.805	3E-04
7	19.78	-8537.228	10.432	-8388.908	13.085	-8240.708	-815593348	8120054.98	-13639.510
8	23.154	-13810.195	19.432	-13495.084	15.71	-13181.173	3.87131950E+11	-1.19401784E+09	948548.473
9	11.808	-7275.752	8.131	-6952.118	4.393	-6628.484	1777405.29	-5049.193	3.8879
10	10.809	-5555.051	13.40	-5400.158	10.112	-5257.200	-715477375	4940058.49	-8282.2344
11	7.240	-29890.873	3.091	-29143.348	-1.005	-28395.821	25194.880	-31.815	.0100
12	30.19	-20429.155	20.000	-25727.484	21.943	-25025.81	2.03041223E+14	-2.70857593E+11	9626282.4
13	19.007	-30390.103	14.909	-29638.251	10.751	-28880.401	3.94830245E+09	-4997389.30	1000.4309
14	24.741	-43104.516	20.053	-42510.184	16.504	-41855.800	-7.20968982E+11	1.18000075E+09	-453021.837
15	12.308	-7910.767	8.835	-7720.138	5.303	-7535.509	237220.88	-11283.094	14.7539
16	9.709	-4847.442	0.425	-4700.115	3.082	-4552.787	-281741.1	2030.939	-3.439
17	12.792	-7220.937	9.300	-7047.538	5.94	-6874.14	-1505495.48	10750.519	-15.3940
18	10.88	-9457.528	10.407	-9200.850	0.935	-9070.184	20121497.9	-99918.405	130.5715
19	10.889	-4438.005	7.540	-4290.092	4.202	-4143.377	-197714.442	1705.292	-2.8872
20	-9.509	-533.952	-12.985	-303.091	-10.404	-193.429	7E-03	0	0

★VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-33)

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 6 A		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
21	9.248	-6427.094	5.775	-6236.489	2.303	-6045.884	-396143.907	2131.488	-2.7844
22	11.812	-8112.812	8.339	-7922.14	4.866	-7731.467	935106.02	-4196.328	5.4836
23	11.62	-8290.573	8.147	-8099.954	4.675	-7909.335	409821.438	-1565.789	2.0465
24	6.363	-5277.132	2.884	-5084.207	-5.595	-4891.283	-11852.343	64.397	-0.003
25	10.837	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	235824.234	-1136.733	1.7373
26	9.165	-5692.631	5.75	-5522.916	2.335	-5353.201	-37950.718	280.144	-0.4107
27	20.75	572.427	17.219	778.143	13.688	983.86	1.5829948E+09	-2680303.94	2976.8596
28	23.205	-2140.064	19.819	-1980.411	16.432	-1820.758	2.60038389E+10	-86726532.9	132548.565
29	19.536	-6951.399	16.023	-6745.806	12.51	-6540.213	4.45872973E+09	-20118374.8	24072.7169
30	29.491	-24980.998	25.751	-24656.767	22.011	-24332.536	5.9240523E+14	-1.82928397E+12	1.41703519E+09

En la mayoría de los sistemas, el modelo 6 A es más representativo del cómputo de datos porque tiene tanto menor suma residual de cuadrados como menor porcentaje de error.

6.2.2. - Modelo del tipo 6 con la energía de activación calculada con el modelo de Colisiones.

La tabla siguiente incluye los resultados obtenidos por los modelos de - - Arrhenius (1), de Colisiones (2), del Estado de Transición (3) y el modelo-6 C :

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 4 C %ERR. SUM.RES.CUAD.
1	5.1 1.25259823E-08	5.1 1.23619144E-08	5.1 1.21988298E-08	1.5 5.50907133E-10
2	10.4 .489154187	10.5 .49398408	10.5 .498839833	2.5 .0179442683
3	3.1 1.71695852E-04	3.2 1.80686852E-04	3.3 1.8990541E-04	0 3.97598043E-10
4	6.5 3.60371498E-04	6.4 3.50785314E-04	6.3 3.41330989E-04	0 7.05602243E-10
5	.8 5.99744114E-08	.8 5.67338685E-08	.7 5.35847628E-08	0 2.30999947E-11
6	1.2 1.36798584E-07	1.2 1.32605202E-07	1.2 1.28477498E-07	0 4.55860568E-11
7	1.4 1.06726765E-10	1.5 1.24653904E-10	1.6 1.43983122E-10	0 5.64955772E-17
8	6.4 .30854524	6.4 .307045384	6.4 .305566274	6.1 .299326001
9	3.6 .0348113299	3.5 .03334107	3.4 .0319017894	.1 6.60027916E-06
10	5 1.94644403E-04	5.1 1.97478052E-04	5.1 2.00332689E-04	1.9 5.01717992E-06
11	3.6 1.74157849E-13	3.6 1.66742193E-13	3.5 1.63410888E-13	.8 2.48117928E-15
12	4.9 178036459	4.9 173462537	4.8 168951941	3.5 17030130.6
13	3.5 1.0323138E-03	3.5 1.01254159E-03	3.5 9.92965365E-04	1.2 8.94832399E-05
14	1.5 2.51792762E-10	1.6 2.5760524E-10	1.6 2.6349976E-10	.7 4.04538574E-11
15	10.1 3.72023267E-09	10 3.63518538E-09	9.9 3.55119242E-09	7.3 1.05972251E-09
16	3.5 7.86886697E-09	3.5 8.12807958E-09	3.5 8.39176995E-09	1.5 5.54876388E-10
17	7.7 6.60192177E-09	7.9 6.79230001E-09	8 7.03577251E-09	6.7 1.50751918E-08
18	8 5.45361278E-11	7.9 5.33178722E-11	7.9 5.21126145E-11	2.9 1.62552218E-12
19	1.3 1.72861377E-07	1.3 1.88054895E-07	1.4 2.03927946E-07	.5 1.30502169E-08
20	449.3 3.87510226E-09	447.1 3.86271517E-09	444.9 3.85031916E-09	26.1 1.22648611E-11

SISTEMA	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4 C	
NO.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.	%ERR.	SUM.RES.CUAD.
21	12.8	5.42843371E-08	12.8	5.48961895E-08	12.9	5.55158333E-08	3.7	1.58100787E-09
22	5.1	1.47051161E-10	5	1.4065618E-10	5	1.34434771E-10	3.4	3.34023982E-11
23	3.2	1.50619827E-11	3.1	1.40033269E-11	3.1	1.29893811E-11	2.5	5.55587341E-12
24	10.1	3.14337247E-08	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.6	5.00659427E-10
25	1.3	3.6684971E-10	1.2	3.15152764E-10	1.1	2.67387492E-10	0	2.41845857E-16
26	2	1.53749269E-09	2.1	1.6865999E-09	2.2	1.84265207E-09	0	1.64361965E-15
27	10.1	7.31367632E+17	8.3	3.66256928E+17	6.4	1.64180114E+17	6.3	1.53637856E+17
28	24.2	1.40512455E+13	24.3	1.36008616E+13	24.4	1.31819847E+13	25.6	1.21073551E+13
29	23.5	2689.52777	23.3	2617.03995	23	2545.71114	25.4	689.445084
30	80.7	.0979321016	80.7	.0976435863	80.6	.0973538824	164.3	1.29051494E-03

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4 C		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
1	26.489	-9913.424	23.158	-9769.7	19.827	-9625.978	5.78409032E+12	-3.92408872E+10	68767655.6
2	20.927	-6529.367	17.54	-6368.347	14.152	-6207.366	-3.2130529E+10	202958153	-312627.021
3	7.225	-11930.52	3.101	-11226.474	-1.024	-10526.428	-7932.812	12.194	-4.2E-03
4	5.995	-10564.665	1.871	-9862.619	-2.254	-9160.572	4518.646	-6.179	2.2E-03
5	6.064	-13365.906	1.957	-12686.677	-2.151	-12007.439	2362.323	-3.19	1.2E-03
6	3.683	-10866.744	-4.459	-10137.455	-4.602	-9408.166	385.768	-5.04	2E-04
7	19.78	-8537.228	16.432	-8368.968	13.065	-8240.708	-702050800	5931002.61	-9293.1536
8	23.154	-13810.195	19.432	-13495.684	15.71	-13181.173	2.27615564E+11	-707339771	566106.767
9	11.868	-7275.752	8.131	-6952.118	4.393	-6628.484	1002461.85	-2897.484	2.2836
10	16.809	-5555.051	13.46	-5406.158	10.112	-5257.266	-441730252	3028667.13	-5044.5625
11	7.246	-29890.873	3.091	-29143.348	-1.065	-28395.821	14503.018	-18.548	6.3E-03
12	30.19	-26429.155	26.066	-25727.484	21.943	-25025.81	1.16648108E+14	-1.57877579E+11	57135097.2
13	19.067	-30390.103	14.909	-29638.251	10.751	-28886.401	2.30820836E+09	-2954832.06	994.7007
14	24.741	-43164.516	20.653	-42516.184	16.564	-41855.866	-4.68411683E+11	754507441	-283161.032
15	12.308	-7916.767	8.835	-7726.138	5.363	-7535.509	1364369.41	-6633.494	8.90810001
16	9.769	-4847.442	6.425	-4700.115	3.082	-4552.767	-178894.953	1266.564	-2.1183
17	12.792	-7220.937	9.366	-7047.538	5.94	-6874.14	-1094420.24	7260.377	-9.9528
18	13.88	-9457.528	10.407	-9266.856	6.935	-9076.184	11718132	-58938.175	78.1695
19	10.889	-4436.005	7.546	-4290.692	4.202	-4143.377	-148714.42	1174.867	-1.8966
20	-9.565	-533.952	-12.985	-363.691	-16.404	-193.429	4E-03	0	0

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-37)

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4 C		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
21	9.248	-0427.094	5.775	-0230.489	2.303	-0045.884	-247003.334	1320.409	-1.715
22	11.812	-8112.812	8.339	-7922.14	4.800	-7731.407	508034.107	-2343.901	3.2045
23	11.02	-8290.573	8.147	-8099.954	4.075	-7909.335	197411.039	-770.54	1.1231
24	0.303	-5277.132	2.084	-5084.207	-0.595	-4891.283	-7483.028	40.153	-0.0512
25	10.837	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	112701.037	-551.33	.9152
26	9.105	-5092.031	5.75	-5522.910	2.355	-5353.201	-28095.491	194.867	-0.2733
27	20.75	572.427	17.219	778.143	13.088	983.80	420342002	157297.255	644.4928
28	23.205	-2140.004	19.819	-1980.411	10.432	-1020.758	9.81125088E+09	-20820309.0	58069.8004
29	19.530	-0951.399	10.023	-0745.800	12.51	-0540.213	2.50298781E+09	-11479480.71	14033.2743
30	29.491	-24980.998	25.751	-24050.707	22.011	-24332.530	3.74410207E+14	-1.10290003E+12	905552850

Como puede observarse, el modelo 6 C es más representativo en la mayoría de los sistemas.

6.2.3.- Modelo del tipo 6 con la energía de activación calculada con el modelo del Estado de transición.

La tabla que se incluye a continuación muestra los resultados comparativos de los modelos de Arrhenius (1), de Colisiones (2), del Estado de Transición (3) y del modelo 6 T :

*** DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA*** TABLA 16

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 4 T %ERR. SUM.RES.CUAD.
11	5.1 1.25259828E-08	5.1 1.23619144E-08	5.1 1.21988298E-08	1.6 5.8017168E-10
21	10.4 .489154187	10.5 .49393408	10.5 .498839833	2.6 .0195958673
31	3.1 1.71695852E-04	3.2 1.80666852E-04	3.3 1.8990541E-04	0 4.09701638E-10
41	6.5 3.66371498E-04	6.4 3.50785314E-04	6.3 3.41330989E-04	0 6.68673388E-10
51	.8 5.99744114E-08	.8 5.67338885E-08	.7 5.35847628E-08	0 2.16238137E-11
61	1.2 1.36798584E-07	1.2 1.32605202E-07	1.2 1.28477498E-07	0 4.34973373E-11
71	1.4 1.66726765E-10	1.5 1.24653904E-10	1.6 1.43983122E-10	0 6.15543789E-17
81	6.4 .30854524	6.4 .307045384	6.4 .305566274	6.1 .294581255
91	3.6 .0348113299	3.5 .03334107	3.4 .0319017894	.1 6.78194608E-06
101	5 1.94644408E-04	5.1 1.97478052E-04	5.1 2.00332689E-04	1.8 4.70381754E-06
111	3.6 1.74157849E-13	3.6 1.68742193E-13	3.5 1.63410888E-13	.7 1.86989748E-15
121	4.9 178036459	4.9 173462537	4.8 168951941	3.5 17732774.31
131	3.5 1.0323135E-03	3.5 1.01254159E-03	3.5 9.92965365E-04	1.2 9.28210541E-05
141	1.5 2.51792762E-10	1.6 2.5760524E-10	1.6 2.6349976E-10	.7 4.12355583E-11
151	10.1 3.72023267E-09	10 3.63518538E-09	9.9 3.55119242E-09	7.3 1.03513388E-09
161	3.5 7.86886697E-09	3.5 8.12807958E-09	3.5 8.39176995E-09	1.4 5.0527416E-10
171	7.7 6.60192177E-09	7.9 6.79288001E-09	8 7.03577251E-09	6.5 1.43401197E-08
181	3 5.45361278E-11	7.9 5.33178722E-11	7.9 5.21126145E-11	3 1.66603567E-12
191	1.3 1.72361377E-07	1.3 1.88054895E-07	1.4 2.03927946E-07	.5 1.34954906E-08
201	449.3 3.87510226E-09	447.1 3.86271517E-09	444.9 3.85031916E-09	31.7 1.83793498E-11

% DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA

(t-39)

SISTEMA	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4	
NO.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.
21	12.3	5.42845371E-08	12.8	5.48981895E-08	12.9	5.55158333E-08	4	1.71956217E-09
22	5.1	1.47051161E-10	5	1.40665618E-10	5	1.34434771E-10	3.5	3.27080929E-11
23	3.2	1.56619827E-11	3.1	1.40033269E-11	3.1	1.29893811E-11	2.5	5.39337503E-12
24	10.1	3.14337247E-08	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.8	5.52646377E-10
25	1.3	3.6684871E-10	1.2	3.15152764E-10	1.1	2.67397492E-10	0	1.77503649E-16
26	2	1.53749269E-09	2.1	1.686599E-09	2.2	1.84265207E-09	0	1.76032193E-15
27	10.1	7.31367632E+17	8.3	3.66256928E+17	6.4	1.64180114E+17	5.9	1.4449183E+17
28	24.2	1.40512455E+13	24.3	1.36008616E+13	24.4	1.31819847E+13	25.6	1.20997641E+13
29	23.5	2689.52777	23.3	2617.03995	23	2545.71114	24.6	693.00552
30	80.7	.0979321016	80.7	.0976435863	80.6	.0973538824	172.6	1.33857952E-03

**VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS TABLA 17

(t=40)

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		A	MODELO 6 T	
	A0	A1	A0	A1	A0	A1		A'	A''
1	20.489	-9913.424	23.156	-9709.7	19.827	-9025.978	3.45206733E+12	-2.30240475E+10	41760916.4
2	20.927	-0529.307	17.54	-0308.347	14.152	-0207.306	-1.98532933E+10	124706265	-191082.076
3	7.225	-11950.52	3.101	-11220.474	-1.024	-10520.420	-5130.097	7.081	-2.6E-03
4	5.995	-10504.005	1.871	-9802.019	-2.254	-9100.572	2653.669	-3.078	1.3E-03
5	6.004	-13305.908	1.957	-12080.077	-2.151	-12007.439	1355.508	-1.85	7E-04
6	3.083	-10800.744	-4.59	-10137.455	-4.002	-9408.160	225.028	-2.299	1E-04
7	19.78	-8537.228	16.432	-8388.908	13.085	-8240.708	-516175763	3967433.58	-5850.9171
8	23.154	-13810.195	19.432	-13495.084	15.71	-13181.173	1.34763496E+11	-421967545	340400.573
9	11.808	-7275.752	8.131	-0952.118	4.393	-6028.484	575623.04	-1699.347	1.3722
10	16.809	-5555.051	13.40	-5400.158	10.112	-5257.206	-270873818	1844795.52	-3052.0924
11	7.240	-29890.873	3.091	-29143.348	-1.065	-28395.821	8459.012	-10.976	3.8E-03
12	30.19	-20429.135	26.000	-25727.484	21.943	-25025.81	6.80458883E+13	-9.36339421E+10	34513946.0
13	19.067	-30390.103	14.909	-29038.251	10.751	-28886.401	1.36492941E+09	-1769148.93	603.4981
14	24.741	-43104.510	20.053	-42510.184	16.504	-41855.800	-2.9809991E+11	471261159	-173988.712
15	12.308	-7916.707	8.835	-7720.130	5.303	-7535.509	803335.218	-4005.420	5.5217
16	9.709	-4847.442	6.425	-4700.115	3.082	-4552.787	-111810.740	781.19	-1.28071
17	12.792	-7220.937	9.300	-7047.538	5.94	-6874.14	-742701.505	4672.006	-6.156
18	13.88	-9457.528	10.407	-9200.850	6.935	-9070.184	6916272.81	-35279.783	47.4979
19	10.889	-4438.005	7.540	-4290.092	4.202	-4143.377	-102750.580	764.597	-1.1822
20	-9.505	-533.952	-12.985	-363.091	-16.404	-193.429	3E-03	0	0

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-41)

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		A	MODELO 6 T	
	A0	A1	A0	A1	A0	A1		A'	A''
21	9.248	-6427.094	5.775	-6236.489	2.303	-6045.884	-153062.965	813.325	-1.0504
22	11.812	-8112.812	8.339	-7922.14	4.866	-7731.467	284895.591	-1365.523	1.9561
23	11.62	-8290.573	8.147	-8099.954	4.675	-7909.335	99011.954	-412.542	.6799
24	6.363	-5277.132	2.884	-5084.207	-1.595	-4891.283	-4667.111	24.76	-.0313
25	10.837	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	55155.754	-281.938	.5189
26	9.165	-5692.631	5.75	-5522.916	2.335	-5353.201	-20044.591	128.621	-.1735
27	20.75	572.427	17.219	778.143	13.688	983.86	23841234.5	756847.441	146.7931
28	23.205	-2140.664	19.819	-1980.411	16.432	-1820.758	3.52659903E+09	-8010517.64	33077.2001
29	19.536	-6951.399	16.023	-6745.806	12.51	-6540.213	1.43087339E+09	-6690926.54	8566.5334
30	29.491	-24980.998	25.751	-24656.767	22.011	-24332.536	2.38217481E+14	-7.43907994E+11	561941962

El modelo 6 T es más representativo del cómputo de datos en la mayor parte de los sistemas por tener menor suma residual de cuadrados y menor porcentaje de error.

6.2.4 Modelo del tipo 6 con la energía de activación calculada como el promedio de las energías de las tres teorías.

Los modelos de Arrhenius (1), de Colisiones (2), del Estado de Transición (3) y el modelo 6 M se muestran en la tabla comparativa siguiente :

SISTEMA NO.	MODELO 1 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 2 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 3 %ERR. SUM.RES.CUAD.	MODELO 4 %ERR. SUM.RES.CUAD.
1	5.1 1.25259328E-08	5.1 1.23619144E-08	5.1 1.21988298E-08	1.5 5.50887500E-10
2	10.4 .409154187	10.5 .49398408	10.5 .498839833	2.5 .0179438867
3	3.1 1.71695852E-04	3.2 1.80686852E-04	3.3 1.8990541E-04	0 3.93556075E-10
4	6.5 3.60371498E-04	6.4 3.50765314E-04	6.3 3.41330989E-04	0 7.04091116E-10
5	.8 5.99744114E-08	.8 5.67338885E-08	.7 5.35847628E-08	0 2.32015948E-11
6	1.2 1.36798584E-07	1.2 1.32605262E-07	1.2 1.28477498E-07	0 4.57368163E-11
7	1.4 1.66726765E-10	1.5 1.24653904E-10	1.6 1.43983122E-10	0 5.64955772E-17
8	6.4 .30354524	6.4 .307045384	6.4 .305566274	6.1 .299331286
9	3.6 .0348113299	3.5 .03334107	3.4 .0319017894	.1 6.60264022E-06
10	5 1.94644408E-04	5.1 1.97478052E-04	5.1 2.00332689E-04	1.9 5.01714762E-06
11	3.6 1.74157849E-13	3.6 1.68742193E-13	3.5 1.63410888E-13	.8 2.48110715E-15
12	4.9 173036459	4.9 173462537	4.8 168951941	3.5 17029902
13	3.5 1.0323135E-03	3.5 1.01254159E-03	3.5 9.92965365E-04	1.2 8.94663731E-05
14	1.5 2.51792762E-10	1.6 2.5766524E-10	1.6 2.6349976E-10	.7 4.04621852E-11
15	16.1 3.72023267E-09	10 3.63518538E-09	9.9 3.55119242E-09	7.3 1.05973021E-09
16	3.5 7.86386697E-09	3.5 8.12807958E-09	3.5 8.39176995E-09	1.5 5.54898712E-10
17	7.7 6.60192177E-09	7.9 6.79288001E-09	8 7.03577251E-09	6.7 1.50751794E-09
18	8 5.45361278E-11	7.9 5.33178722E-11	7.9 5.21126145E-11	2.9 1.62546958E-12
19	1.3 1.72861377E-07	1.3 1.88054895E-07	1.4 2.03927946E-07	.5 1.30534406E-08
20	449.3 3.87510226E-09	447.1 3.86271517E-09	444.9 3.85031916E-09	26.1 1.22648626E-11

*** DE ERROR MAXIMO Y SUMA RESIDUAL DE CUADROS PARA CADA SISTEMA**

(t-43)

SISTEMA NO.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 6 M	
	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.	%ERR.	SUM. RES. CUAD.
21	12.8	5.42843571E-05	12.8	5.48961895E-08	12.9	5.55158333E-08	3.7	1.58100787E-09
22	5.1	1.47051161E-10	5	1.40665618E-10	5	1.34434771E-10	3.4	3.34027543E-11
23	3.2	1.50619627E-11	3.1	1.40033269E-11	3.1	1.29693811E-11	2.5	5.55606911E-12
24	10.1	3.14537247E-06	10.2	3.21299382E-08	10.3	3.28343129E-08	2.6	5.00659384E-10
25	1.3	3.6684671E-10	1.2	3.15152764E-10	1.1	2.67387492E-10	0	2.540956E-16
26	2	1.53749269E-09	2.1	1.686599E-09	2.2	1.84265207E-09	0	1.68278859E-15
27	10.1	7.31367632E+17	8.3	3.66256926E+17	6.4	1.64180114E+17	6.3	1.53637786E+17
28	24.2	1.40512458E+13	24.3	1.36008616E+13	24.4	1.31819847E+13	25.6	1.21073451E+13
29	23.5	2689.52777	23.3	2617.03995	23	2545.71114	25.4	689.445084
30	80.7	.0979321016	80.7	.0976435863	80.6	.0973538824	164.3	1.29051369E-03

NO. SIS.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4 M		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
1	26.489	-9913.424	23.158	-9769.7	19.827	-9625.978	5.78412821E+12	-3.92411491E+10	68768109.8
2	20.927	-6529.387	17.54	-6368.347	14.152	-6207.306	-3.21366323E+10	202958792	-312628.009
3	7.225	-11930.52	3.101	-11228.474	-1.024	-10526.428	-7932.878	12.194	-4.2E-03
4	5.995	-10564.665	1.671	-9862.619	-2.254	-9160.572	4518.653	-6.179	2.2E-03
5	6.064	-13365.908	1.957	-12686.677	-2.151	-12007.439	2362.215	-3.19	1.2E-03
6	3.683	-10866.744	-4.459	-10137.455	-4.602	-9408.166	385.756	-5.504	2E-04
7	19.78	-8537.228	16.432	-8368.968	13.065	-8240.708	-702050800	5931002.61	-9293.1536
8	23.154	-13810.195	19.432	-13495.684	15.71	-13181.173	2.2762232E+11	-707361228	566123.792
9	11.868	-7275.752	8.131	-6952.118	4.393	-6628.484	1002467.89	-2897.503	2.2836
10	16.809	-5555.051	13.46	-5406.158	10.112	-5257.266	-441729657	3028664.49	-5044.5581
11	7.246	-29690.873	3.091	-29143.348	-1.665	-28395.821	14502.978	-18.548	6.3E-03
12	30.19	-26429.155	26.066	-25727.484	21.943	-25025.81	1.16648728E+14	-1.5787847E+11	57135413.7
13	19.067	-30390.103	14.909	-29638.251	10.751	-28986.401	2.30835682E+09	-2955029.3	994.7662
14	24.741	-43164.516	20.653	-42510.184	16.564	-41835.866	-4.68370193E+11	754444291	-283136.952
15	12.308	-7916.767	8.835	-7726.138	5.363	-7535.509	1364362.91	-6633.459	8.908
16	9.769	-4847.442	6.425	-4700.115	3.052	-4552.787	-178896.513	1268.575	-2.1183
17	12.792	-7220.937	9.366	-7047.538	5.94	-6874.14	-1094419.61	7260.374	-9.9528
18	13.88	-9457.528	10.407	-9266.856	6.935	-9076.184	11718193.9	-58938.497	78.1699
19	10.889	-4438.005	7.546	-4290.692	4.202	-4143.377	-148701.287	1174.798	-1.8964
20	-9.565	-533.952	-12.985	-363.691	-16.404	-193.429	4E-03	0	0

VALOR DE LOS PARAMETROS PARA LOS 4 MODELOS

(t-45

NO.	MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3		MODELO 4 M		
	A0	A1	A0	A1	A0	A1	A	A'	A''
21	9.248	-6427.094	5.775	-6236.489	2.303	-6045.884	-247003.334	1320.469	-1.715
22	11.812	-8112.812	8.339	-7922.14	4.866	-7731.467	508030.353	-2343.882	3.2044
23	11.62	-8290.573	8.147	-8099.954	4.675	-7909.335	197404.696	-770.504	1.123
24	6.363	-5277.132	2.884	-5084.207	-1.595	-4891.283	-7483.031	40.153	-0.0512
25	10.637	-5753.049	7.443	-5590.234	4.049	-5427.418	112758.796	-551.313	.9152
26	9.165	-5692.631	5.75	-5522.916	2.335	-5353.201	-28695.108	194.865	-0.2733
27	20.75	572.427	17.219	778.143	13.688	983.86	420342064	157296.866	644.4932
28	23.205	-2140.064	19.819	-1980.411	16.432	-1820.758	9.8113686E+09	-26826708.4	58070.3193
29	19.536	-6951.399	16.023	-6745.806	12.51	-6540.213	2.50298781E+09	-11479480.7	14033.2743
30	29.491	-24980.998	25.751	-24656.767	22.011	-24332.536	3.74416356E+14	-1.1629663E+12	905553063

En la mayoría de los sistemas, el modelo 6 es más representativo del cómputo de datos por tener menor porcentaje de error y menor suma residual.

6.3.-Análisis global.

De lo anterior se infiere que: los modelos tipo 5 y tipo 6 son más representativos que los modelos formulados por cada teoría en forma independiente.

Tanto el porcentaje de error como la suma residual de cuadrados es menor para los modelos tipo 5 y tipo 6, por lo que son más aceptables.

Con el objeto de seleccionar un modelo más apropiado entre los modelos de tipo 5 y tipo 6, a continuación se presentan dos tablas comparativas para estos modelos (la primera presenta el porcentaje de error y la segunda la suma residual de cuadrados).

FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.
 DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES TABLA 20

(t-46)

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS 8 MODELOS DE TIPOS 5 Y 6. MODELO MIN = MODELO DE MINIMA SUMA RESIDUAL									
SISTEMA	MODELO 5A	MODELO 5C	MODELO 5T	MODELO 5M	MODELO 6A	MODELO 6C	MODELO 6T	MODELO 6M	MODELO MIN
1	4.307E-10	4.626E-10	4.913E-10	4.627E-10	5.206E-10	5.509E-10	5.801E-10	5.508E-10	5A
2	0.017	0.0187	0.02	0.0187	0.0163	0.0179	0.0196	0.0179	6A
3	1.142E-8	1.23E-8	1.234E-8	1.219E-8	3.63E-10	3.976E-10	4.097E-10	3.935E-10	6A
4	2.406E-8	2.24E-8	2.17E-8	2.241E-8	7.621E-8	7.056E-10	6.686E-10	7.041E-10	6T
5	1.178E-12	2.235E-12	2.921E-12	2.103E-12	2.608E-11	2.31E-11	2.162E-11	2.32E-11	5A
6	2.273E-9	2.136E-9	2.077E-9	2.133E-9	4.844E-11	4.558E-11	4.35E-11	4.573E-11	6T
7	3.22E-16	4.26E-16	4.524E-16	4.26E-16	4.504E-17	4.649E-17	6.155E-17	5.649E-17	6A
8	0.304	0.2987	0.2938	0.2987	0.304	0.299	0.296	0.299	5T
9	1.581E-5	6.623E-6	2.045E-5	6.611E-6	3.078E-5	6.6E-6	6.782E-6	6.602E-6	6C
10	6.711E-6	6.296E-6	5.891E-6	6.298E-6	5.342E-6	5.017E-6	4.704E-6	5.017E-6	6T
11	3.094E-15	2.347E-15	1.746E-15	2.347E-15	3.239E-15	2.481E-15	1.87E-15	2.481E-15	5T
12	1.668E7	1.744E7	1.818E7	1.744E7	1.629E7	1.703E7	1.773E7	1.703E7	6A
13	6.188E-5	6.475E-5	6.777E-5	6.476E-5	8.608E-5	8.948E-5	9.282E-5	8.946E-5	5A
14	2.843E-11	2.901E-11	2.971E-11	2.9E-11	3.967E-11	4.045E-11	4.123E-11	4.046E-11	5A
15	1.145E-9	1.117E-9	1.09E-9	1.117E-9	1.085E-9	1.059E-9	1.035E-9	1.059E-9	6T
16	6.386E-10	5.832E-10	5.297E-10	5.83E-10	6.068E-10	5.548E-10	5.052E-10	5.549E-10	6T
17	1.6E-8	1.522E-8	1.447E-8	1.522E-8	1.582E-8	1.507E-8	1.434E-8	1.507E-8	6T
18	1.76E-12	1.806E-12	1.847E-12	1.806E-12	1.579E-12	1.625E-12	1.666E-12	1.625E-12	6A
19	1.27E-8	1.306E-8	1.351E-8	1.304E-8	1.27E-8	1.305E-8	1.349E-8	1.305E-8	5A 6A
20	1.29E-11	1.291E-11	2.682E-11	1.921E-11	7.378E-12	1.226E-11	1.838E-11	1.226E-11	6A

FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.
 DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES

(t-47)

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS 8 MODELOS DE TIPOS 5 Y 6. MODELO MIN = MODELO DE MINIMA SUMA RESIDUAL									
SISTEMA	MODELO 5A	MODELO 5C	MODELO 5T	MODELO 5M	MODELO 6A	MODELO 6C	MODELO 6T	MODELO 6M	MODELO MIN
21	1.62E-9	1.762E-9	1.91E-9	1.762E-9	1.446E-9	1.581E-9	1.719E-9	1.581E-9	6A
22	3.616E-11	3.54E-11	3.464E-11	3.54E-11	3.407E-11	3.34E-11	3.27E-11	3.34E-11	6T
23	6.039E-12	5.86E-12	5.684E-12	5.86E-12	5.711E-12	5.556E-12	5.393E-12	5.556E-12	6T
24	5.197E-10	5.72E-10	6.281E-10	5.72E-10	4.529E-10	5.006E-10	5.526E-10	5.006E-10	6A
25	9.782E-18	1.423E-18	4.262E-18	1.223E-18	3.878E-18	2.418E-18	1.775E-18	2.54E-18	5M
26	2.103E-14	2.437E-14	2.502E-14	2.4E-14	1.429E-15	1.643E-15	1.76E-15	1.683E-15	6A
27	1.646E17	1.352E17	1.332E17	1.352E17	2.244E17	1.536E17	1.445E17	1.536E17	5T
28	1.236E13	1.232E13	1.231E13	1.232E13	1.202E13	1.21E13	1.209E13	1.21E13	6A
29	696.981	696.214	701.175	696.214	691.751	689.445	693.005	689.445	6C
30	1.664E-3	1.73E-3	1.782E-3	1.73E-3	1.231E-3	1.29E-3	1.338E-3	1.29E-3	6A

FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.
DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES TABLA 21

(t-48)

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS 8 MODELOS DE TIPO 5 Y 6.. MODELO MIN = MODELO MINIMO PORCIENTO ERROR									
SISTEMA	MODELO 5A	MODELO 5C	MODELO 5T	MODELO 5M	MODELO 6A	MODELO 6C	MODELO 6T	MODELO 6M	MODELO MIN
1	1.7	1.7	1.8	1.7	1.5	1.5	1.6	1.5	6A 6C 6M
2	2.5	2.0	2.7	2.6	2.4	2.5	2.6	2.5	6A
3	10	10	10	10	10	10	10	10	TODOS
4	10	10	10	10	10	10	10	10	TODOS
5	10	10	10	10	10	10	10	10	TODOS
6	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	10	10	TIPO 6
7	10	10	10	10	10	10	10	10	TODOS
8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	TODOS - 6A
9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	TODOS
10	1.9	1.8	1.8	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9	5C 5T 5M 6T
11	0.8	0.7	0.6	0.7	0.9	0.8	0.7	0.8	5T
12	3.5	3.5	3.6	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	TODOS - 5T
13	1.4	1.4	1.5	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	TIPO 6
14	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	TODOS
15	7.5	7.4	7.4	7.4	7.3	7.3	7.3	7.3	TIPO 6
16	1.4	1.4	1.3	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	5T
17	0.7	0.6	0.5	0.6	0.8	0.7	0.5	0.7	5T 6T
18	2.9	3	3.1	3	2.8	2.9	3	2.9	6A
19	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	TODOS
20	27.2	32.9	38.0	32.9	20.4	26.1	31.7	26.1	6A

FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.
DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES

(t-49)

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS 8 MODELOS DE TIPO 5 Y 6..MODELO MIN = MODELO MINIMO PORCIENTO ERROR									
SISTEMA	MODELO 5A	MODELO 5C	MODELO 5T	MODELO 5M	MODELO 6A	MODELO 6C	MODELO 6T	MODELO 6M	MODELO MIN
121	13.7	13.9	14.2	13.9	13.4	13.7	14	13.7	6A
122	13.5	13.5	13.5	13.5	13.4	13.4	13.5	13.4	6A 6C 6M
123	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	TODOS
124	12.5	12.7	12.9	12.7	12.4	12.6	12.8	12.6	6A
125	10	10	10	10	10	10	10	10	TODOS
126	10	10	10	10	10	10	10	10	TODOS
127	16.7	15.9	15.7	15.9	17.5	16.3	15.9	16.3	5T
128	125.5	125.6	125.6	125.6	125.5	125.6	125.6	125.6	5A 6A
129	125.6	124.8	124	124.8	126.1	125.4	124.6	125.4	5T
130	167	175.5	184	175.5	155.8	164.3	172.6	164.3	6A

En estas tablas, tanto para el porcentaje de error como para la suma residual de cuadrados, se observa que los ocho modelos tienen un orden de representación parecido de los datos, pero en la mayoría de los sistemas es mejor el comportamiento 6 A correspondiente a : $k = (A + A'T + A''T^2) e^{-E_a/RT}$ donde E_a es la energía de activación calculada por la teoría de Arrhenius.

VII.- Conclusiones y recomendaciones :

Después de haber finalizado este estudio, en el cual todos los objetivos - propuestos fueron logrados, se presentan las siguientes conclusiones y - recomendaciones generales :

1.- En la evaluación de la constante cinética, para un sistema de reacción, es indistinto el utilizar los modelos de Arrhenius, de Colisiones y del - Estado de Transición, dado que los tres modelos tienen el mismo grado de - representatividad de los datos. Por simplificación, en la relación de cálculos, se recomienda el más simple (modelo de Arrhenius).

2.- Si en el diseño de un reactor químico a priori se sabe que hay muchos - factores que introducen error en los cálculos, entonces es conveniente - minimizar los errores de cálculo de las propiedades físicas. Esto incluye el cálculo de la constante cinética, por lo que es recomendable disponer de un modelo que la cuantifique en una forma más aproximada. Este es el sentido de utilizar la ecuación : $k = (A + A'T + A''T^2) e^{-Ea/RT}$:

Con la siguiente secuencia de cálculo :

paso 1.- Cálculo de Ea :

Utilice la ecuación de Arrhenius : $k = A_{Arrh.} e^{-Ea/RT}$

Mediante mínimos cuadrados calcule Ea/R usando todos los datos de k contra T (experimentales) disponibles, para ello use la forma lineal de la ecuación anterior ($\ln k = \ln A_{Arrh.} - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T}$).

paso 2.- Con Ea/R calculado en el paso 1, calcule los valores de A , A' y A'' del modelo parabólico propuesto. Para ello transforme la ecuación a la forma siguiente :

$$k e^{Ea/RT} = A + A'T + A'' T^2$$

Si $Y_i = k_i e^{Ea/RT}$ para cada par de datos (k_i, T_i), entonces el modelo se transforma en :

$$Y_i = A + A' T_i + A'' T_i^2$$

Esta es la ecuación de una parábola, donde Λ , A' y A'' pueden evaluarse por mínimos cuadrados.

Este procedimiento combinado aplica dos veces la técnica de mínimos cuadrados para el mismo conjunto de datos y genera valores para los que permiten que los datos estén representados con un alto grado de confiabilidad.

VIII.- Bibliografía.

- 1.- Ferdinand P. Beer y E. Russell Johnston Jr.
" Mecánica vectorial para ingenieros " Tomo II
Ed. Mc. Graw Hill (1972)
- 2.- Stanley M Walas
" Reaction Kinetics for chemical engineer "
Aguilar S. A. Ed. (1965)
- 3.- Gilbert W. Castellan
" Fisicoquímica "
Fondo educativo interamericano S. A. (1976)
- 4.- Samuel Glasstone
" Tratado de fisicoquímica "
Editorial Aguilar (1972)
- 5.- J.M. Smith
" Ingeniería de la cinética química "
Compañía editorial Continental S. A. (1979)
- 6.- Erwin Kreyszing
" Introducción a la estadística matemática "
Editorial Limusa (1979)
- 7.- Paul Ander y Anthony Sonnessa
" Principles of chemistry an introduction to teorical "
Editorial Macnillan (1965)
- 8.- C.A. Winkler y C.N. Hinselwood
J. Chem Soc. 1147 (1935)
- 9.- H. Gershinowits y H. Wyring
Z. Physik Chem 57, 987 (1935)
- 10.- G.N. Kistiakowsky y J.R. Lacher
J. Am. Chem. Soc. 58, 125 (1936)

11.- W.C. Mc. Lewis

J. Chem Soc. (London 113, 471 (1918)

12.- Rober T. Morrison y Robert Neilson Boyd

" Química orgánica "

Ed. Fondo educativo internacional (1973).