

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**APLICACIÓN DE LA REACCIÓN DE RELOJ DE FORMALDEHÍDO
AL ESTUDIO DE UN REACTOR DE FLUJO DE PISTÓN
ISOTÉRMICO A ESCALA DE LABORATORIO.
DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA DE LABORATORIO PARA EL CURSO
DE CINÉTICA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS.**

TESIS

**PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA**

POR

MARGARITA FLOR DE MARÍA MÉNDEZ OCHAÍTA

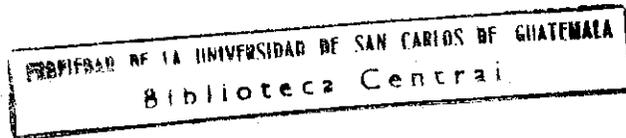
AL CONFERIRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, AGOSTO DE 1997

08
T(4046)

C.H.



HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de tesis titulado:

APLICACIÓN DE LA REACCIÓN DE RELOJ DE FORMALDEHÍDO AL ESTUDIO DE UN REACTOR DE FLUJO DE PISTÓN ISOTÉRMICO A ESCALA DE LABORATORIO. DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA DE LABORATORIO PARA EL CURSO DE CINÉTICA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS.

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha diez de julio de mil novecientos noventa y siete.

MARGARITA FLOR DE MARÍA MÉNDEZ OCHAÍTA

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

MIEMBROS DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Herbert René Miranda Barrios
VOCAL 1º.	Ing. Miguel Ángel Sánchez Guerra
VOCAL 2º.	Ing. Jack Douglas Ibarra Solórzano
VOCAL 3º.	Ing. Juan Adolfo Echeverría Méndez
VOCAL 4º.	Br. Víctor Rafael Lobos Aldana
VOCAL 5º.	Br. Wagner Gustavo López Cáceres
SECRETARIO	Ing. Gilda Marina Castellanos de Illescas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN

GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Herbert René Miranda Barrios
EXAMINADOR	Ing. José Manuel Tay Oroxom
EXAMINADOR	Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
EXAMINADOR	Dr. Adolfo Narciso Gramajo
SECRETARIO	Ing. Gilda Marina Castellanos de Illescas



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

Guatemala, 13 de agosto de 1997

Ing. Julio Enrique Chávez Montúfar
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería, USAC

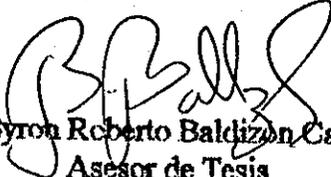
Ing. Chávez:

Por este medio me permito informarle que una vez revisado el informe final de tesis de la estudiante Margarita Flor de María Méndez Ochoa, titulado **Aplicación de la reacción de reloj de formaldehído al estudio de un reactor de flujo pistón isotérmico a escala de laboratorio. Desarrollo de una práctica de laboratorio para el curso de cinética de los procesos químicos, se ha encontrado satisfactorio para su aprobación.**

Por lo tanto, solicito que sea autorizado el trabajo mencionado y se proceda con los trámites posteriores a dicha aprobación.

Sin otro particular, me suscribo de usted

Atentamente.


Ing. Byron Roberto Baldizon Cancinos
Asesor de Tesis.



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

Guatemala, 13 de agosto de 1,997.

Ingeniero
Julio Chávez Montúfar
Director Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Estimado Ingeniero Chávez.

Hago de su conocimiento que he revisado el Informe Final de Tesis de la estudiante Margarita Flor de María Méndez Ochalta, titulado: **APLICACION DE LA REACCION DE RELOJ DE FORMALDEHIDO AL ESTUDIO DE UN REACTOR DE FLUJO DE PISTON ISOTERMICO A ESCALA DE LABORATORIO. DESARROLLO DE UNA PRACTICA DE LABORATORIO PARA EL CURSO DE CINETICA DE LOS PROCESOS QUIMICOS**; dejo constancia de aprobación para proceder a la autorización del respectivo trabajo de investigación.

Agradeciendo la atención que se sirva dar a la presente, me suscribo de usted.

Atentamente,

ID Y ENSEÑAD A TODOS


Dr. Adolfo Gramajo Antonio
REVISOR



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Director, de la Escuela de Ingeniería Química, Ing. Julio Chávez Montúfar, después de conocer el dictamen del Asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de la estudiante Margarita Flor de María Méndez Ochaíta, titulado: APLICACION DE LA REACCION DE RELOJ DE FORMALDEHIDO AL ESTUDIO DE UN REACTOR DE FLUJO DE PISTON ISOTERMICO A ESCALA DE LABORATORIO. DESARROLLO DE UNA PRACTICA DE LABORATORIO PARA EL CURSO DE CINETICA DE LOS PROCESOS QUIMICOS, procede a la autorización del mismo.

Ing. Julio Chávez Montúfar



Guatemala, 22 de agosto de 1,997.



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de tesis titulado: APLICACION DE LA REACCION DE RELOJ DE FORMALDEHIDO AL ESTUDIO DE UN REACTOR DE FLUJO DE PISTON ISOTERMICO A ESCALA DE LABORATORIO. DESARROLLO DE UNA PRACTICA DE LABORATORIO PARA EL CURSO DE CINETICA DE LOS PROCESOS QUIMICOS de la estudiante Margarita Flor de María Méndez Ochaíta, procede a la autorización para la impresión de la misma.

IMPRIMASE:



Ing. Herbert Miranda Barrios
DECANO



Guatemala, 22 de agosto de 1,997.

ACTO QUE DEDICO

A Dios

A mis padres:

Pedro Julio Méndez Tablas

Julia Margarita Ochaíta B. de Méndez

A mis hermanas:

Lucía de los Angeles Méndez Ochaíta

Sofía Andrea Méndez Ochaíta

Especialmente a:

Alfonso Galileo García Vela

AGRADECIMIENTOS

A:

Ing. Byron Baldizón Cancinos

Dr. Adolfo Narciso Gramajo

Dr. Rodolfo Espinosa Smith

Ing. Julio Chávez Montúfar

Por las atenciones brindadas durante la realización de mi tesis y durante mi carrera.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
LISTA DE ILUSTRACIONES	<i>iv</i>
GLOSARIO	<i>v</i>
INTRODUCCIÓN	<i>viii</i>
1. ANTECEDENTES	1
2. METODOLOGÍA	3
2.1 Marco teórico	3
2.1.1 Cinética química	3
2.1.1.1 Clasificación de reacciones	3
2.1.1.2 Variables que afectan a la velocidad de reacción	3
2.1.1.3 Definición de la velocidad de reacción	4
2.1.1.4 Cinética de las reacciones homogéneas	4
2.1.1.5 Factor dependiente de la concentración en la ecuación cinética	5
2.1.1.6 Molecularidad y orden de reacción	6
2.1.1.7 Coeficiente cinético k	7
2.1.1.8 Factor dependiente de la temperatura en la ecuación cinética	7
2.1.1.9 Método integral de análisis de datos	8
2.1.1.10 Método diferencial de análisis de datos	10

2.1.1.11 Mecanismos de reacción	13
2.1.2 Reacciones de reloj	15
2.1.2.1 Reacción de reloj de formaldehído	16
2.1.2.2 Mecanismo de la reacción de reloj de formaldehído	17
2.1.3 Ingeniería de reactores	19
2.1.3.1 Tiempo espacial y velocidad espacial	19
2.1.3.2 Reactores de flujo de pistón	20
2.1.4 Mecánica de fluidos	23
2.1.4.1 Definición del número de Reynolds	24
2.1.5 Reactor de flujo de pistón para reacciones de reloj	24
2.1.6 Análisis estadístico	26
2.1.6.1 Método de mínimos cuadrados	26
2.1.6.2 Medidas de correlación	27
2.1.6.3 Variación explicada y no explicada	27
2.1.6.4 Coeficiente de correlación	27
2.1.7 Propiedades físicas y toxicidad	29
2.1.7.1 Solución de formaldehído (HCOH)	29
2.1.7.2 Bisulfito de sodio (NaHSO ₃)	29
2.2 Recursos materiales	30
2.2.1 Reactivos	30
2.2.2 Cristalería y equipo	30

2.3 Procedimiento general	32
2.3.1 Calibración del aparato	32
2.3.2 Preparación de las soluciones	32
2.3.3 Corridas experimentales	32
2.4 Diseño experimental	35
2.4.1 Determinación del modelo experimental	35
3. Resultados	37
4. Discusión de los resultados	38
CONCLUSIONES	x
RECOMENDACIONES	xi
REFERENCIAS	xiii
BIBLIOGRAFÍA	xv
APÉNDICE	xvi

LISTA DE ILUSTRACIONES

FIGURAS Y GRÁFICOS	Pág.
1. Fig. (2.1.1.9-1) Ensayo de una ecuación cinética por el método integral de análisis.	9
2. Fig. (2.1.1.10-1) Procedimiento para ensayar una ecuación cinética del tipo $-r_A = kf(C)$ por el método diferencial de análisis.	11
3. Fig. (2.1.2.1-1) Reacción de reloj de Formaldehído-Bisulfito. pH en función de la conversión.	16
4. Fig. (2.1.3.2-1) Nomenclatura usada en un reactor de flujo de pistón.	21
5. Gráfico 1. Diagrama del reactor de flujo de pistón para reacciones de reloj.	<i>xviii</i>
6. Gráfico 2. Resultados experimentales y su tendencia.	<i>xix</i>
7. Gráfico 3. Resultados experimentales con intercepto definido y su tendencia.	<i>xx</i>
8. Gráfico 4. Comparación de los Gráficos 2 y 3.	<i>xxi</i>
TABLAS	Pág.
1. Tabla 1. Datos originales	<i>xvi</i>
2. Tabla 2. Datos calculados	<i>xvii</i>

GLOSARIO

Concentración: propiedad intensiva de una disolución que indica la proporción o relación entre las cantidades de soluto y de disolventes presentes en la misma.

Constante de velocidad: constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos.

Conversión: llamada también conversión fraccional, X ; es una variable que se define como la fracción del reactante convertido en producto.

Densidad: propiedad intensiva que indica la relación entre la masa y el volumen de una sustancia en cualquier estado físico.

Equilibrio químico: estado químico en el que no se observa cambio neto alguno.

Etapas elementales: serie de reacciones sencillas que representan el avance de una reacción global a nivel molecular.

Hidroxilo: especie iónica, cuya fórmula es OH^- , la cual le confiere características básicas a las disoluciones cuando su concentración es superior a la correspondiente al agua pura ($\text{OH}^- = 10^{-7} \text{ M}$).

Indicador: sustancia que permite detectar cambios en la concentración de un ion o en la relación entre la concentración de dos iones mediante una variación en su coloración, la formación de un precipitado, etc.

Intermediario: especie que aparece en el mecanismo de una reacción (esto es, en las etapas elementales) pero no en la ecuación global balanceada.

Ion: especie química mono o poliatómica caracterizada por tener carga neta, positiva o negativa, unitaria o múltiple de la unidad elemental de carga. Se forma cuando un átomo neutro o un conjunto de átomos ganan o pierden uno o más electrones.

Mecanismo de reacción: secuencia de pasos detallada, que describe las diversas reacciones parciales a través de las cuales se forman los productos finales en una reacción química global.

Molecularidad de una reacción: número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental.

Número de Reynolds (Nre): es un número adimensional o agrupación adimensional de variable que está en función de los tipos de flujo a través de un ducto: laminar, de transición y turbulento.

Orden de reacción: suma de las potencias a las cuales se elevan las concentraciones de todos los reactivos, tal como aparece en la ley de velocidad ($-r_A = k C_A^a \dots$).

pH: medida cuantitativa de la concentración de iones hidrógeno en una disolución. Se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno.

Reacción de reloj: reacción química caracterizada por la conversión total de uno de los reactivos involucrados en la reacción, con lo cual ocurre un cambio repentino que puede ser observado por la presencia de un indicador.

Reactivo químico: sustancia involucrada en una transformación química.

Velocidad de reacción: cambio en las concentraciones de los reactivos o productos respecto del tiempo.

Viscosidad: magnitud que caracteriza la resistencia que ofrecen las capas de un líquido a desplazarse una sobre las otras.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el curso de Cinética de los Procesos Químicos, no incluye la realización de prácticas de laboratorio, por lo cual, a partir del desarrollo de este trabajo, se implementará la metodología propuesta como una práctica de laboratorio para dicho curso.

Para estudios generales de la cinética química, las reacciones de reloj son utilizadas debido a la facilidad con que pueden ser obtenidos los datos de análisis y a la observación visual de la reacción, razones por las cuales, constituyen un método de enseñanza sencillo y barato en el estudio de reactores de flujo de pistón.

La tesis es de tipo aplicada, debido a que su desarrollo está enfocado al estudio experimental de un reactor de tipo flujo de pistón isotérmico, a escala de laboratorio; y en el cual se lleva a cabo la reacción de reloj de formaldehído (reacción formaldehído-bisulfito). El reactor opera en relación molar de concentraciones Bisulfito:Sulfito:Formaldehído, [1:6:20] respectivamente, y en régimen laminar comprendido entre los números de Reynolds de 255 a 1400, correspondientes a los flujos volumétricos entre 0.4 y 2.2 mL/s; el flujo volumétrico se mantiene constante para cada corrida experimental.

A partir de lo anterior, se verificó el modelo matemático que describe el comportamiento de la reacción de reloj de formaldehído-bisulfito en dicho reactor.

1. ANTECEDENTES

Actualmente, el estudio cinético de las reacciones de reloj es ampliamente conocido.

En 1927, Carl Wagner, realizó el estudio del mecanismo de reacción de reloj de formaldehído; posteriormente, Peter Jones y K.B. Oldham, realizaron una revisión del estudio de Wagner, con lo que establecieron una nueva teoría sobre la reacción de reloj de formaldehído.¹

Como ampliación del estudio anterior, M.L. Haggitt junto a Peter Jones y K.B. Oldham, establecieron un método experimental para el estudio de las reacciones de reloj, en reactores de tipo flujo de pistón como experimento de laboratorio. Incluyeron en su estudio las reacciones de reloj de yodo y de reloj de formaldehído.²

T. Cassen realizó un análisis de la velocidad de reacción de una reacción de reloj en función de la temperatura, para determinar la energía de activación de la reacción, tomó en consideración la reacción de reloj de yodo y la de formaldehído, e hizo referencia a los estudios sobre el mecanismo de reacción de ésta última.³

M. G. Burnett, realizó un estudio completo sobre reacciones de reloj, en el que mostró que la reacción de reloj de formaldehído-bisulfito es conocida y entendida en prácticamente todos sus detalles, tales como, el

mecanismo de reacción, velocidad de reacción, tiempo de reacción en función de temperatura, etc.

Peter Warneck, realizó una revisión de los estudios anteriores entre ellos el que realizó M. G. Burnett, para discutir acerca del mecanismo y el cambio de pH durante la reacción de reloj de formaldehído.⁴

Paralelo a los estudios de Peter Warneck, David Shoemaker, Carl Garland y Joseph Nibler, publicaron un libro sobre experimentos de fisicoquímica, en el cual incluyeron en el área de experimentos de cinética química, la aplicación del método de velocidad inicial para la reacción de reloj de yodo, además presentaron una modificación del experimento, al introducir un reactor de flujo de pistón para el estudio de las reacciones de reloj, en el que hicieron referencia a la reacción de reloj de yodo y a la reacción de reloj de formaldehído.⁵

2. METODOLOGÍA

2.1 Marco teórico

2.1.1 Cinética química

Bajo condiciones apropiadas las sustancias pueden transformarse en otras sustancias, las cuales constituyen diferentes especies químicas; si esto ocurre por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, se efectúa una reacción química.

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad de la reacción, al considerar todos los factores que influyen sobre ella y al explicar la causa de la magnitud de la velocidad de reacción.

2.1.1.1 Clasificación de reacciones

En ingeniería de las reacciones químicas, el esquema más útil es el que resulta de clasificar las reacciones de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grupos: *sistemas homogéneos y heterogéneos*.

Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace.

2.1.1.2 Variables que afectan a la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, por

estar presentes más de una fase, involucran otras variables como velocidad de transporte de materia y la transmisión de calor.

2.1.1.3 Definición de la velocidad de reacción

La velocidad de reacción r de un componente basada en la unidad de volumen del fluido reactante es:

Si $\frac{\delta N_i}{\delta t}$ es la velocidad del cambio en el número de moles N del componente i durante un tiempo t , entonces la velocidad de reacción es:

$$r_i = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta N_i}{\delta t} \right) \quad (2.1.1.3-1)$$

2.1.1.4 Cinética de las reacciones homogéneas

En las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Si la reacción está catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase. En sistemas homogéneos se emplea la velocidad de reacción basada en el volumen del fluido reaccionante:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta N_A}{\delta t} \right) \quad (2.1.1.4-1)$$

De acuerdo con la definición anterior, la velocidad será positiva si A aparece como producto, mientras que será negativa si A es un reactante que

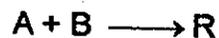
se está consumiendo; es decir, $-r_A$ es la velocidad de desaparición del reactante.

Las reacciones homogéneas dependen de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y presión del sistema. No influyen sobre la velocidad de las reacciones homogéneas: la forma del recipiente, las propiedades de las superficies de los sólidos en contacto con la fase, y las características difusionales del fluido.

2.1.1.5 Factor dependiente de la concentración en la ecuación cinética

Para el estudio de las ecuaciones cinéticas, se considera que la velocidad de reacción depende únicamente de la concentración y que se mantendrá la temperatura del sistema constante y que la presión queda determinada al conocer la temperatura y concentración.

Se considera la reacción simple con ecuación estequiométrica:



(2.1.1.5-1)

Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con b es proporcional a la velocidad de reacción. Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición de A vendrá dada por:

$$-r_A = kC_A C_B$$

(2.1.1.5-2)

donde k es la constante de velocidad, C_A , C_B son las concentraciones de los reactantes A y B respectivamente.

Este tipo de reacciones en las que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica se denominan *reacciones elementales*.

Cuando no hay correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la cinética, las reacciones se denominan *reacciones no elementales*. Las reacciones no elementales se explican suponiendo que lo que se observa como una reacción simple es, el efecto global de una secuencia de reacciones elementales.

2.1.1.6 Molecularidad y orden de reacción

La *molecularidad* de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y sus valores generalmente son 1, 2 y en ocasiones 3. La molecularidad se refiere solamente a una reacción elemental.

La velocidad con que transcurre una reacción en la que intervienen las sustancias A, B, ..., D puede darse aproximadamente por una expresión del tipo siguiente:

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (2.1.1.6-1)$$

donde a , b , ..., d no necesariamente se relacionan con los coeficientes estequiométricos.

El *orden de reacción* es el exponente a que están elevadas las concentraciones. Así, la reacción anterior es de:

orden a respecto a A

orden b respecto a B

orden global n

El orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, por lo cual no tiene por qué ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse por un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental.

2.1.1.7 Coeficiente cinético k

Cuando una expresión cinética para una reacción química homogénea está escrita en la forma de la ec. (2.1.1.6-1), las dimensiones del coeficiente cinético k para la reacción de orden n son:

$$(\text{tiempo})^{-1}(\text{concentración})^{1-n} \quad (2.1.1.7-1)$$

Y para una reacción de primer orden será:

$$(\text{tiempo})^{-1} \quad (2.1.1.7-2)$$

2.1.1.8 Factor dependiente de la temperatura en la ecuación cinética

Para la mayoría de reacciones, el factor dependiente de la temperatura en una ecuación cinética, se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (2.1.1.8-1)$$

en la que k_0 se denomina factor de frecuencia y E es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

2.1.1.9 Método integral de análisis de datos

En el método integral de análisis se ensaya siempre una ecuación cinética particular, se integra y se comparan los datos calculados de concentración C frente a tiempo t con los datos experimentales de C frente a t , y si el ajuste no es satisfactorio se sugiere y ensaya otra ecuación cinética.

El procedimiento general de cálculo se resume así:

1. En un sistema de volumen constante la expresión cinética para la desaparición del reactante A será de la forma:

$$-r_A = -\frac{\delta C_A}{\delta t} = f(k, C) \quad (2.1.1.9-1)$$

o en el caso en el que los términos dependientes de la concentración puedan separarse de los términos independientes, resulta:

$$-r_A = -\frac{\delta C_A}{\delta t} = kf(C) \quad (2.1.1.9-2)$$

2. Se separan variables de la ecuación (2.1.1.9-2) y resulta:

$$-\frac{\delta C_A}{f(C)} = k \delta t \quad (2.1.1.9-3)$$

en la que $f(C)$ se expresará en función de C_A . La integración de la ec. (2.1.1.9-3) puede hacerse analítica o gráficamente:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{\partial C_A}{\partial t} = k \int_0^t \delta t = kt \quad (2.1.1.9-4)$$

3. Esta función de la concentración es proporcional al tiempo, por lo tanto una representación tal como la de la Fig. (2.1.1.9-1) conducirá a una recta de pendiente k para esta ecuación cinética particular.

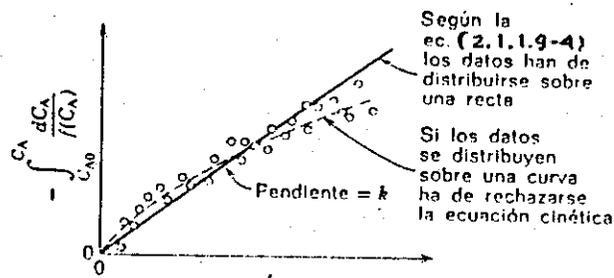


Fig. (2.1.1.9-1). Ensayo de una ecuación cinética por el método integral de análisis

4. A partir de los datos experimentales se calculan los valores numéricos de la integral de la ec. (2.1.1.9-4) y se representan frente a los correspondientes tiempos en la Fig. (2.1.1.9-1).

5. Se observa si estos datos se distribuyen sobre una recta que pasa por el origen; en caso afirmativo, la ecuación cinética ensayada se ajusta a los datos. Si los datos se distribuyen mejor sobre una curva, se rechaza la ecuación cinética y su mecanismo. Después se ensaya otra.

El método integral es adecuado para ajustar reacciones sencillas correspondientes a reacciones elementales.

2.1.1.10 Método diferencial de análisis de datos

En el método diferencial se emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar: se evalúan todos los términos de la ecuación, incluida la derivada $\partial C / \partial t$, y se ensaya el ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

El análisis de la ecuación cinética completa por el método diferencial se resume en las siguientes etapas:

1. Se supone un mecanismo y a partir de él se obtiene la ecuación cinética que, como en el método integral, ha de tener una de estas formas:

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = f(k, C) \quad (2.1.1.9-1)$$

o bien

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kf(C) \quad (2.1.1.9-2)$$

Si es de la segunda forma se continúa con la etapa 2; si es de la primera, se continúa con las consideraciones hechas en la etapa 6.

2. A partir de las experiencias se obtienen los datos de concentración y tiempo y se representan gráficamente.
3. Se traza la curva continua ajustada a los puntos representados.
4. Se determinan las pendientes de esta curva para distintos valores de la concentración tomados a intervalos regulares. Estas pendientes, $\delta C_A / \delta t$, son las velocidades de reacción para las concentraciones consideradas.
5. Se evalúa $f(C)$ para cada concentración.
6. Se representa $-(\delta C_A / \delta t)$, frente a $f(C)$. Si se obtiene una recta que pasa por el origen la ecuación cinética está de acuerdo con los datos; en caso contrario se deberá ensayar otra ecuación cinética. En la Fig. 2.1.1.10-1 se presenta este procedimiento.

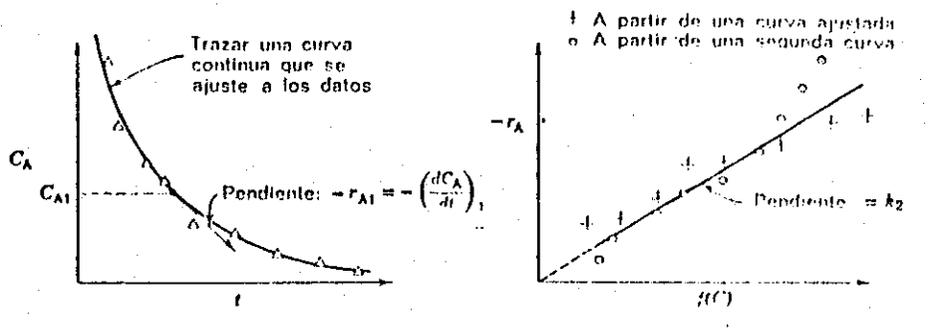


Fig. (2.1.1.10-1). Procedimiento para ensayar una ecuación cinética del tipo $-r_A = kf(C)$ por el método diferencial de análisis.

Cuando no se sabe cuál será la ecuación cinética, se puede realizar el ensayo mediante una planificación acertada del programa experimental, de modo que se obtengan varias partes de la ecuación cinética a partir de diferentes experimentos. Entre estas técnicas se encuentran: el *método de mínimos cuadrados* (Ver pág. 26) que se utiliza especialmente para ensayar ecuaciones del tipo

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = k C_A^a C_B^b \dots \quad (2.1.1.10-1)$$

donde se determinarán k, a, b, \dots . Para desarrollar este método se aplican logaritmos a la ec. (2.1.1.10-1), con lo que se obtiene:

$$\log \left(-\frac{\partial C_A}{\partial t} \right) = \log k + a \log C_A + b \log C_B + \dots \quad (2.1.1.10-2)$$

que es de la forma

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots \quad (2.1.1.10-3)$$

la ec. (2.1.1.10-3) puede resolverse de forma gráfica o analítica por el método de mínimos cuadrados.

Otra técnica la constituye el *método de componentes en exceso* o *método del aislamiento*, en el que se calculan independientemente cada uno de los órdenes de a, b, \dots , uno cada vez, en experimentos que se realizan en presencia de gran exceso de todos los componentes excepto el que se

quiere examinar. Así, si todos excepto A están en gran exceso, sus concentraciones serán constantes y la ec. (2.1.1.10-1) se reduce a:

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = k' C_A^a \quad (2.1.1.10-4)$$

donde $k' = k(C_B^b \dots)$. La ec. (2.1.1.10-4) puede resolverse al representar gráficamente en escala doble logarítmica $-(\partial C_A / \partial t)$, frente a C_A ; o bien al aplicar logaritmos a la ec. (2.1.1.10-4) y representar gráficamente en un plano cartesiano $\log(\partial C_A / \partial t)$, frente a $\log C_A$.⁶

2.1.1.11 Mecanismos de reacción

En el estudio de una reacción se distinguen tres campos de investigación: la estequiometría, la cinética y el mecanismo. En general, en primer lugar se estudia la estequiometría y después se investiga la cinética. Una vez que se dispone de expresiones empíricas de la velocidad, se considera el mecanismo.

La ecuación cinética suministra información sobre el mecanismo de la reacción, en el sentido de que cualquier mecanismo propuesto debe cumplir la ecuación cinética observada. Generalmente, no es posible una deducción exacta de la ecuación cinética a partir de las ecuaciones diferenciales de un mecanismo por varias etapas, a causa de las dificultades matemáticas para tratar un sistema de varias ecuaciones diferenciales relacionadas entre sí.⁷

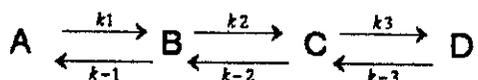
Un mecanismo de reacción es la descripción paso por paso, del proceso que ocurre cuando los reactivos se convierten en productos hasta alcanzar la condición de equilibrio. Se describen los reactivos intermedios y se muestran cuáles enlaces se rompen y cuáles se forman, y el orden en el que se presentan estos cambios. ⁸

Los métodos aproximados que se utilizan para estudiar el mecanismo de reacción son:

1. *Aproximación de la etapa de la velocidad determinante*

Es llamada también *aproximación de la etapa limitante* o *aproximación de equilibrio*. En este método, el mecanismo de la reacción se supone que consta de una o más reacciones reversibles que permanecen al equilibrio durante la mayor parte de la reacción, y son seguidas por una etapa limitante relativamente lenta, la cual, a su vez, es seguida por una o más reacciones rápidas.

Se considera el siguiente mecanismo, compuesto de reacciones elementales como ejemplo:



(2.1.1.11-1)

donde se supone que la etapa 2 ($B \rightleftharpoons C$) es la etapa limitante. Para que la suposición sea válida, deberá cumplirse que $k_{-1} \gg k_2$. La velocidad lenta

de $B \rightarrow C$, comparada con $B \rightarrow A$, asegura que la mayoría de las moléculas de B se reconvierten en A antes de dar C, con lo que aseguran que la etapa 1 permanece cercana al equilibrio ($A \rightleftharpoons B$). Además de esto, se debe cumplir que $k_3 \gg k_2$ y $k_3 \gg k_{-2}$, para asegurar que el producto D se forme rápidamente a partir de C.

2. Aproximación del estado estacionario

La aproximación del estado estacionario supone que después de un período de inducción, la velocidad de formación de un intermedio de reacción coincide esencialmente con su velocidad de desaparición, con lo que se consigue que éste se mantenga en una concentración próxima a un valor constante. Es decir, que para cada reactivo intermedio I , la $\delta[I]/\delta t = 0$.⁷

2.1.2 Reacciones de reloj

La característica principal que diferencia a las reacciones de reloj, del resto de reacciones es el cambio repentino en la apariencia del producto después de un tiempo de iniciada la mezcla de los reactantes.⁴

Las reacciones de reloj son utilizadas para experimentos cinético químicos, debido a la facilidad con que pueden ser obtenidos los datos experimentales, además de que los cambios que ocurren durante la reacción pueden ser observados directamente.³

2.1.2.1 Reacción de reloj de formaldehído

En el caso de las mezclas acuosas de soluciones de formaldehído (HCHO) y bisulfito (HSO_3^-), ocurre un drástico cambio en el pH cuando la reacción se acerca a la conversión total, como se observa en la Fig. (2.1.2.1-1).

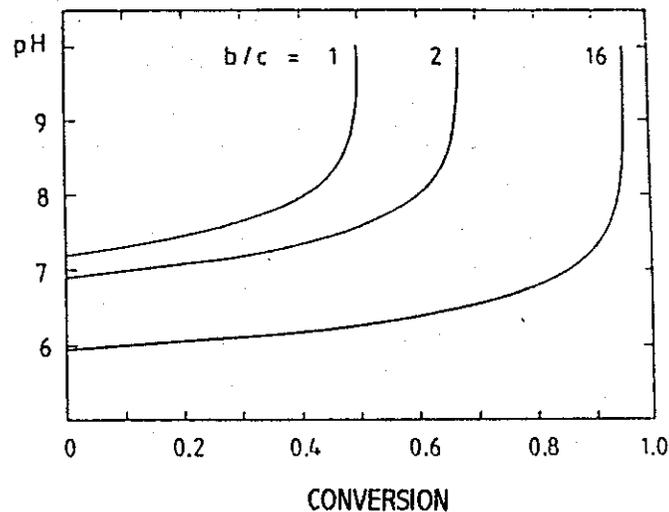
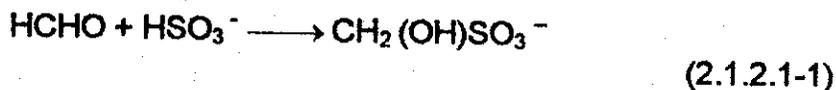


Fig. (2.1.2.1-1). Reacción de reloj de Formaldehído-Bisulfito. pH en función de la conversión.

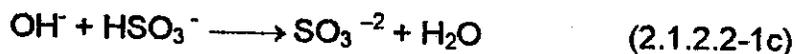
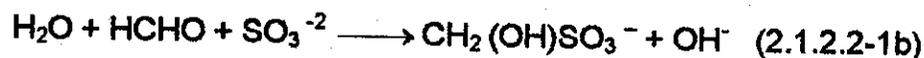
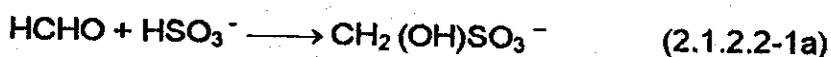
Ya que el pH aumenta, indica que se da una producción de iones hidroxilos. El punto final puede ser obtenido por lectura en un potenciómetro (medidor de pH), o bien puede ser determinado visualmente por el cambio de color de un indicador como la fenolftaleína.

La reacción de reloj de formaldehído (formaldehído-bisulfito) produce hidroximetano sulfonado ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^-$), la reacción total es:⁴



2.1.2.2 Mecanismo de la reacción de reloj de formaldehído

Para la reacción de reloj de formaldehído se sugiere un mecanismo de 3 pasos, en el cual, la última etapa es más rápida comparada con las primeras dos. Este mecanismo propone las siguientes reacciones:



Las reacciones de las ec. (2.1.2.2-1a) y (2.1.2.2-1b) son consideradas como las etapas limitantes, ya que determinan la velocidad de reacción. La reacción de la ec. (2.1.2.2-1c) es instantánea.

El tiempo de reacción tomado desde que se inicia la reacción hasta la observación del cambio de color del indicador, decrece por el incremento de la concentración inicial de sulfito a concentraciones iniciales de formaldehído y bisulfito constantes. Lo cual indica que el pH aumenta solamente cuando todo el bisulfito original ha reaccionado completamente; la segunda etapa del mecanismo muestra la explicación para dicha observación.

La cinética de la reacción de reloj de formaldehído puede ser explicada en terminos de la reacción (2.1.2.2-1a) y el equilibrio rápido entre las reacciones (2.1.2.2-1b) y (2.1.2.2-1c).

La reacción (2.1.2.2-1a) se considera irreversible. El tiempo de reacción τ (ver ec. (2.1.3.1-1)), corresponde al tiempo tomado por la reacción (2.1.2.2-1a) para producir un cambio en la concentración de hidrógeno $[H^+]$ del valor inicial:

$$[H^+]_p = k_a \frac{[HSO_3^-]_0}{[SO_3^{2-}]_0} \quad (2.1.2.2-2)$$

donde k_a es la constante de equilibrio del bisulfito y es 6.7×10^{-8} a $25^\circ C$ cuando se utilizan las concentraciones en unidades molares (mol/L).

Para un valor de tiempo τ , $[H^+]$ está dado por:

$$[H^+]_{\tau} = Ki(CR) = Ki' \quad (2.1.2.2-3)$$

donde Ki se refiere a la constante de disociación del indicador y CR es el rango de variación de color del indicador al cual se detecta el punto final por un observador.

Se considera que la concentración de sulfito permanece constante respecto del tiempo de reacción, ya que se está en mayor proporción que la concentración de bisulfito en la solución.

Para una concentración inicial de formaldehído F_0 , bisulfito B_0 y sulfito S_0 , en la que $F_0 > B_0$, la integración de la ecuación de velocidad de segundo orden entre los límites $t=0$ y $t=\tau$, resulta:

$$\frac{1}{F_o - B_o} \ln \frac{B_o F_\tau}{F_o B_\tau} = k\tau$$

(2.1.2.2-4)

donde k es la constante de velocidad de reacción para la adición de formaldehído y bisulfito.

Al sustituir y realizar las sustituciones adecuadas se obtiene:

$$\frac{1}{F_o - B_o} \log \frac{B_o(F_o - B_o + (S_o K_i' / k_a))}{F_o \left(\frac{S_o K_i'}{k_a} \right)} = 0.43k\tau$$

(2.1.2.2-5)

Al simplificar y reordenar se obtiene:

$$\log \frac{B_o(F_o - B_o)}{F_o S_o} = 0.43k(F_o - B_o)\tau - (pK_i' - pk_a)$$

(2.1.2.2-6)

En la gráfica original del experimento realizado por Wagner, de acuerdo a la ec.(2.1.2.2-6), se tiene:¹

$$k = 3.9 \text{ L/mol-s}$$

$$(pK_i' - pk_a) = 1.9$$

2.1.3 Ingeniería de reactores

2.1.3.1 Tiempo espacial y velocidad espacial

El tiempo espacial y la velocidad espacial son medidas adecuadas para el diseño de los reactores de flujo. Estos términos se definen como:

$$\text{Tiempo espacial: } \tau = \frac{1}{s} \text{ [tiempo]} \quad (2.1.3.1-1)$$

$$\text{Velocidad espacial: } s = \frac{1}{\tau} \text{ [tiempo}^{-1}\text{]} \quad (2.1.3.1-2)$$

El *tiempo espacial* es el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas. La *velocidad espacial* es el número de volúmenes de la alimentación en condiciones determinadas que pueden tratarse en la unidad de tiempo, medidos en volúmenes de reactor. Los valores del tiempo y velocidad espaciales dependen de las condiciones de temperatura, presión y estado de agregación (gaseoso, líquido o sólido).

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{V}{v_0} \quad (2.1.3.1-3)$$

donde C_{A0} es la concentración inicial de A,

V es el volumen del reactor,

F_{A0} es el flujo molar de A,

v_0 es el caudal volumétrico de la alimentación.

2.1.3.2 Reactores de flujo de pistón

En un reactor de flujo de pistón la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento

diferencial de volumen δV . Así, para el reactante A, el balance de materia en el reactor es:

$$\text{entrada} = \text{salida} + \text{desaparición por reacción} + \text{acumulación} \quad \overset{0}{}$$

(2.1.3.2-1)

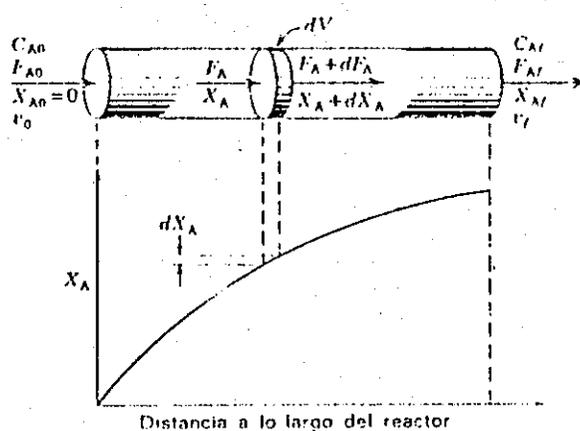


Fig. (2.1.3.2-1). Nomenclatura usada en un reactor de flujo de pistón.

Con referencia a la Fig. (2.1.3.2-1) se observa que para el volumen δV :

$$\text{Entrada de A, moles/tiempo} = F_A$$

$$\text{Salida de A, moles/tiempo} = F_A + F_A$$

$$\text{Desaparición de A por reacción, moles por tiempo} = (-r_A) \delta V.$$

$$= \frac{\text{moles de A que reaccionan}}{\text{tiempo} \times \text{volumen del fluido reaccionante}} \times \text{volumen diferencial}$$

Al introducir los términos anteriores en la ec. (2.1.3.2-1) se obtiene:

$$F_A = (F_A + \delta F_A) + (-r_A) \delta V \quad (2.1.3.2-2)$$

Al tomar en cuenta que:

$$\delta F_A = \delta [F_{A0} (1 - X_A)] = -F_{A0} \delta X_A \quad (2.1.3.2-3)$$

y sustituir en ec. (2.1.3.2-2), resulta:

$$F_{A0} \delta X_A = (-r_A) \delta V \quad (2.1.3.2-4)$$

La ecuación anterior es referida a A para el volumen δV en la sección diferencial del reactor. Para todo el reactor es necesario integrar ésta expresión (ec. (2.1.3.2-4)).

Al considerar que el caudal de alimentación, F_{A0} , es constante, mientras que $(-r_A)$ depende de las concentraciones de las sustancias o de la conversión X_A , se obtiene por reagrupación de términos:

$$\int_0^V \frac{\delta V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{\delta X_A}{-r_A}$$

la ecuación anterior en forma integrada respecto al diferencial de volumen, resulta:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{\delta X_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{\delta X_A}{-r_A}$$

(2.1.3.2-5)

La ec. (2.1.3.2-5) permite calcular el tamaño del reactor conociendo el caudal de la alimentación y la conversión requerida. La velocidad de reacción r_A es variable en el reactor de flujo de pistón. ⁶

2.1.4 Mecánica de fluidos

Un fluido puede circular por una tubería u otra conducción de dos formas diferentes. A bajas velocidades de flujo la caída de presión en un fluido es directamente proporcional a la velocidad del fluido, mientras que a velocidades elevadas dicha caída de presión aumenta mucho más rápidamente y, de forma aproximada, es proporcional al cuadrado de la velocidad. La distinción entre estos dos tipos de flujo fue inicialmente demostrada por Osborne Reynolds.

Reynolds estudió las condiciones para las que se produce el cambio de un tipo de movimiento a otro y encontró que la *velocidad crítica*, para la que el flujo pasa de laminar a turbulento, depende de cuatro variables: el diámetro del tubo, así como la viscosidad, la densidad y la velocidad lineal media del líquido.

Además encontró que estos cuatro factores pueden combinarse formando un grupo y que el cambio del tipo de flujo ocurre para un valor definido del mismo. La agrupación adimensional de estas variables recibe el nombre de *número de Reynolds*, NR_e .

2.1.4.1 Definición del número de Reynolds

$$N_{Re} = \frac{D\bar{V}\rho}{\mu} \quad (2.1.4.1-1)$$

donde

D = diámetro del tubo

\bar{V} = velocidad media del líquido

μ = viscosidad del líquido

ρ = densidad del líquido

Observaciones adicionales han puesto de manifiesto que la transición de flujo laminar a turbulento ocurre para un amplio intervalo de números de Reynolds. Para números de Reynolds inferiores a 2100 se encuentra siempre flujo laminar, pero éste puede persistir hasta números de Reynolds de hasta 4000; para números de Reynolds superiores a 4000 el flujo es turbulento. Entre 2100 y 4000 existe una región de transición, donde el tipo de flujo puede ser tanto laminar como turbulento, ya que depende de las condiciones de entrada del tubo y de la distancia a dicha entrada.⁹

2.1.5 Reactor de flujo de pistón para reacciones de reloj

En experimentos convencionales con reacciones de reloj, se dificulta la obtención de resultados para tiempos de reacción de menos de 20 o 30 s, por lo cual al utilizar un sistema de flujo de pistón como reactor, se facilita la

obtención de tiempos de reacción del orden de unos cuantos segundos o menos.

La reacción de reloj de yodo y la reacción de reloj de formaldehído pueden ser investigadas en reactores de flujo de pistón.

Estudios cinéticos cuantitativos pueden ser realizados sobre rangos de tiempo de reacción del orden de 0.01-1, al aplicar los principios de flujo continuo o flujo de pistón para estudios sobre reacciones de reloj.

El diagrama del aparato para la experimentación se muestra en el Gráfico 1 del Apéndice y consiste en un reactor de flujo de pistón a escala de laboratorio, en el que ocurre la reacción de reloj.

Al mantener constante la relación de concentraciones formaldehído-bisulfito-sulfito, el tiempo de reacción τ se relaciona con la dilución de formaldehído inicial en la probeta ($1/C$) por la ecuación:

$$\frac{1}{C} = A'k\tau \quad (5.1-1)$$

donde A' es una constante que depende del indicador y su concentración.

El máximo flujo volumétrico que se obtiene con un aparato (construido con las dimensiones especificadas en el diagrama) es aproximadamente de 10 mL/s (5 mL/s de cada reservorio), pero cualquier flujo por debajo de 3 mL/s puede ser utilizado. Flujos menores a 3 mL/s dejan de ser turbulentos.

Para establecer el flujo volumétrico, deben succionarse volúmenes iguales de solución de cada reservorio de al menos 50 mL, en un tiempo determinado.²

2.1.6 Análisis estadístico

2.1.6.1 Método de mínimos cuadrados

Sea X la variable independiente y Y la variable dependiente; en un diagrama de dispersión, para encontrar ecuaciones de curvas de aproximación que se ajusten al conjunto de datos, se aplica el método de mínimos cuadrados.

La recta de aproximación por mínimos cuadrados del conjunto de puntos $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_N, Y_N)$ tiene la ecuación:

$$Y = a_0 + a_1 X \quad (2.1.6.1-1)$$

donde las constantes a_0, a_1 se determinan mediante el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \sum Y &= a_0 N + a_1 \sum X \\ \sum XY &= a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 \end{aligned} \quad (2.1.6.1-2)$$

que son las llamadas *ecuaciones normales para la recta de mínimos cuadrados* (ec. (2.1.6.1-1)).

Las constantes a_0 y a_1 pueden obtenerse del sistema de ec.(2.1.6.1-2) de la forma:

$$\begin{aligned}
 a_0 &= \frac{(\sum Y) (\sum X^2) - (\sum X) (\sum XY)}{N \sum X^2 - (\sum X)^2} \\
 a_1 &= \frac{N \sum XY - (\sum X) (\sum Y)}{N \sum X^2 - (\sum X)^2}
 \end{aligned}$$

(2.1.6.1-3)

2.1.6.2 Medidas de correlación

De manera cualitativa, el ajuste de aproximación de una recta o curva dada, puede determinarse por observación directa del diagrama de dispersión, pero si se trata de realizar una determinación cuantitativa, será necesario definir unas *medidas de correlación*.

2.1.6.3 Variación explicada y no explicada

La *variación total* de Y se define como $\sum (Y - \bar{Y})^2$, es decir, la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores de Y de su media \bar{Y}

$$\sum (Y - \bar{Y})^2 = \sum (Y - Y_{est})^2 + \sum (Y_{est} - \bar{Y})^2$$

(2.1.6.3-1)

El primer término del segundo miembro de la ec. (2.1.6.5-1) se llama *variación no explicada*, mientras que el segundo término se llama *variación explicada*.

2.1.6.4 Coeficiente de correlación

La razón de la variación explicada a la variación total se llama *coeficiente de determinación*. Si la variación explicada es cero, es decir, la variación

total es toda no explicada, esta razón es cero. Si la variación no explicada es cero, es decir, la variación total es toda explicada, la razón es uno. En los demás casos la razón se encuentra entre cero y uno. Puesto que la razón es siempre no negativa, se denota por r^2 . La cantidad r se llama *coeficiente de correlación* y está dado por:

$$r = \pm \sqrt{\frac{\text{variación explicada}}{\text{variación total}}} = \pm \sqrt{\frac{\sum (Y_{est} - \bar{Y})^2}{\sum (Y - \bar{Y})^2}} \quad (2.1.6.4-1)$$

y varía entre -1 y $+1$. r es una cantidad sin dimensiones, es decir, no depende de las unidades empleadas.

El valor de r calculado mide el grado de relación, relativa al tipo de ecuación que realmente se supone. Así, si se supone una ecuación lineal y la ec. (2.1.6.4-1) da un valor de r próximo a cero, significa que casi no hay *correlación lineal* entre las variables. Sin embargo, ello no significa que no hay correlación alguna, puesto que puede haber una alta *correlación no lineal* entre las variables. Un coeficiente de correlación alto (es decir, cerca de 1 o -1) no indica necesariamente una dependencia directa de las variables.

Si se supone una relación lineal entre dos variables, la ec. (2.1.6.4-1) se convierte en:¹²

$$r = \frac{N\sum XY - \sum X\sum Y}{\sqrt{[N\sum X^2 - (\sum X)^2][N\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

(2.1.6.4-2)

2.1.7 Propiedades físicas y toxicidad

2.1.7.1 Solución de formaldehído (HCOH)

Propiedades físicas: líquido incoloro. 37% en peso de gas formaldehído en agua, con 10-15% de metanol en la solución, agregado para evitar la polimerización. 1.08 Kg / L de solución. Miscible con agua, alcohol y acetona. pH de la solución en el rango de [2.8 – 4.0].

Toxicidad: vapor intensamente irritante a las membranas mucosas. La aplicación tópica puede producir una dermatitis. La ingestión puede causar severo dolor abdominal, vértigo, coma y en casos extremos la muerte.

2.1.7.2 Bisulfito de sodio (NaHSO₃)

Propiedades físicas: peso molecular 104.07 . Soluble en 3.5 partes de agua fría, 2 partes de agua hirviendo y 70 partes de alcohol. Solución acuosa ácida.

Toxicidad: soluciones concentradas son irritantes para la piel y membranas mucosas. ¹¹

2.2 Recursos materiales

2.2.1 Reactivos:

- 15 g Bisulfito de sodio (NaHSO_3 G.R.)
- 5 g Sulfito de sodio (Na_2SO_3 G.R.)
- 100 mL Formalina (solución de formaldehído 37%)
- Fenolftaleína
- Agua destilada

2.2.2 Cristalería y equipo:

- 2 beakers de 250 mL
- 1 beaker de 1000 mL
- 1 beaker de 2000 mL
- 2 balones aforados de 200 mL
- 1 frasco volumétrico de 250 mL
- 2 pipetas volumétricas de 2 mL
- 2 pipetas volumétricas de 5 mL
- 1 pipeta aforada de 2 mL
- 2 earlenmeyers de 500 mL
- 2 tapas para earlenmeyers
- 1 varillas de agitación
- 3 vidrios de reloj
- 1 balanza analítica

- 1 válvula de 3 vías
- 1 válvula de línea
- 1 tubo capilar de vidrio Pyrex de 2mm x 1m
- 1 tubo o manguera flexible
- 1 regla métrica
- 1 cronómetro
- 1 bomba peristáltica

2.3 Procedimiento general

2.3.1 Calibración del aparato. (Ver esquema del aparato en el Anexo Gráfico 1).

2.3.1.1 Llenar las probetas con agua.

2.3.1.2 Abrir completamente la válvula **B** y luego encender la bomba.

2.3.1.3 Verificar que los volúmenes de agua succionados de cada probeta sean iguales.

2.3.1.4 Mantener fija la válvula **B** durante todas las corridas.

2.3.1.5 Apagar la bomba.

2.3.2 Preparación de las soluciones:

2.3.2.1 Disolver 1.04 g de bisulfito de sodio (NaHSO_3 G.R.) y 7.56 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3 G.R.) por 200 mL de solución. Identificar esta solución como solución **A**. (Solución 0.05 M respecto del bisulfito y 0.3 M respecto del sulfito).

2.3.2.2 Diluir en agua 15 mL de formalina (solución de formaldehído al 37%) hasta 200 mL de solución. Identificar esta solución como solución **B**. (Solución de formaldehído 1 M). Manejar con precaución la solución de formaldehído.

2.3.2.3 Disolver 1 gr. de fenolftaleína en 125 mL de etanol. (Solución 1%)

2.3.3 Corridas experimentales:

- 2.3.3.1 Desechar el contenido de las probetas y enjuagarlas con agua.
- 2.3.3.2 Agregar una alícuota de 1.5 mL de la solución A y 2 mL de la solución de fenolftaleína en la probeta A y luego agregar agua hasta aforarla.
- 2.3.3.3 Agregar una alícuota de 1.5 mL de la solución B en la probeta B y agregar agua hasta aforarla.
- 2.3.3.4 Traspasar el contenido de la probeta A a un earlenmeyer y agitar vigorosamente la solución, y luego devolver la solución a la probeta. Proceder de igual forma para la probeta B.
- 2.3.3.5 Encender la bomba y verificar que las mangueras queden libres de burbujas de aire, luego fijar un valor de succión en el tablero de control de la bomba. Rango de variación óptimo de succión en el tablero entre [2.5 - 3.5].
- 2.3.3.6 Tomar lectura del nivel inicial de agua en cada probeta y utilizar un cronómetro para medir el tiempo transcurrido a partir del instante en que se toma la lectura hasta que hayan sido removidos al menos 20 mL de cada probeta.
- 2.3.3.7 Determinar el flujo volumétrico dividiendo el volumen removido entre el tiempo transcurrido.
- 2.3.3.8 Observar el tubo de reacción y después de que hayan sido removidos al menos 50 mL de cada probeta, tomar lectura de

la distancia recorrida por la mezcla reactante, desde la válvula

A hasta donde ocurre un cambio de color de la mezcla.

2.3.3.9 Apagar la bomba.

2.3.3.10 Realizar por triplicado el procedimiento anterior y mantener fijo el valor de succión en el tablero para cada corrida experimental.

2.3.3.11 Variar el valor de succión en el tablero y repetir el paso

2.3.3.10.

2.3.3.12 Repetir el procedimiento anterior y sustituir en los pasos **2.3.3.2** y **2.3.3.3** el volumen de la alícuota por 2 mL de la solución **A** y **B**, respectivamente.

2.3.3.13 Repetir los pasos anteriores para 5 flujos volumétricos diferentes.

2.4 Diseño experimental

2.4.1 Determinación del modelo experimental

$$\frac{1}{Fo - Bo} \log \frac{Bo(Fo - Bo + (SoKi'/k_a))}{Fo \left(\frac{SoKi'}{k_a} \right)} = 0.43k\tau \quad (2.1.2.2-5)$$

$$\frac{1}{C} = A'k\tau \quad (2.1.5.1-1)$$

La ec. (2.1.5.1-1) corresponde a una simplificación del modelo de la ec. (2.1.2.2-5) en el que se considera que debido a que la concentración de formaldehído está en exceso respecto al bisulfito, el término $(Fo - Bo)$ se aproxima a Fo , y $Fo = C$. El que el valor de la constante A' es:

$$A' = 0.43 \left[\log \frac{Bo(Fo - Bo + (SoKi'/k_a))}{Fo \left(\frac{SoKi'}{k_a} \right)} \right]^{-1} \quad (2.4.1-1)$$

Dado que τ es:

$$\tau = \frac{XA}{v} \quad (2.4.1-2)$$

donde

X : distancia media observada (cm)

v : flujo volumétrico (mL/s)

A : Área de la sección transversal del tubo (cm^2) $A = 3.14159 \text{ E-2 cm}^2$

Al sustituir la ec. (2.4.1-2) en la ec. (2.1.5.1-1) se obtiene:

$$\frac{1}{C} = A'k \frac{XA}{v} \quad (2.4.1-3)$$

Al agrupar los términos constantes y reordenar se obtiene:

$$X = \left(\frac{v}{C} \right) q \quad (2.4.1-4)$$

donde $q = [kAA']^{-1}$

Para obtener un modelo lineal se aplican logaritmos a la ec. (2.4.1-4), con lo que se obtiene:

$$\ln X = \ln \left(\frac{v}{C} \right) + \ln q \quad (2.4.1-5)$$

La ec. (2.4.1-5) corresponde al modelo lineal:

$$y = mx + b$$

donde

$$y \Rightarrow \ln X$$

$$m \Rightarrow 1$$

$$x \Rightarrow \ln \left(\frac{v}{C} \right)$$

$$b \Rightarrow \ln q$$

3. RESULTADOS

Se obtuvo el siguiente modelo matemático experimental que describe el comportamiento de la reacción de reloj de Formaldehído-Bisulfito en un reactor de flujo de pistón a escala de laboratorio:

$$\ln X = 0.96 \ln (v/C) - 1.44$$

X : distancia media observada (cm)

v : flujo volumétrico (mL/s)

C : concentración inicial de formaldehído en la probeta (M)

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El modelo matemático que se verificó describe el comportamiento de la reacción de reloj de Formaldehído-Bisulfito en un reactor de flujo de pistón a escala de laboratorio; y el cual está dado por la ec. (2.4.1-5):

$$\ln X = \ln \left(\frac{v}{C} \right) + \ln q \quad (2.4.1-5)$$

X : distancia media observada (cm)

v : flujo volumétrico (mL/s)

C : concentración inicial de formaldehído en la probeta (M)

El modelo anterior indica que la distancia a la que se obtiene la máxima conversión de producto en el reactor se relaciona directamente con el flujo volumétrico y concentración inicial de formaldehído a los que opera dicho reactor.

La práctica experimental se desarrolló inicialmente en base al diseño propuesto por Hagggett ², en el cual se presenta una serie de corridas experimentales para concentraciones iniciales de formaldehído comprendidas en el rango de 0.06 a 0.48 M y un flujo volumétrico máximo de 10 mL/s, al cual corresponde el número de Reynolds de 6366. Con este diseño no se obtuvieron los resultados esperados.

El esquema del aparato presentado por Hagggett ², muestra una cámara de entrada en la que los flujos entran al reactor en la misma

dirección, pero en sentido opuesto; lo cual produce turbulencia y acelera el mezclado. Esto provoca que la reacción alcance la máxima conversión dentro de la cámara, por lo que no se pueden obtener resultados, ya que el indicador cambia de color dentro de la cámara y no se pueden obtener lecturas a lo largo del reactor.

Por tal motivo se diseñó una cámara de entrada, en la que los flujos entran al reactor en la misma dirección y sentido, con lo cual se logró disminuir la turbulencia y por consiguiente se redujo la mezcla dentro de la cámara, de manera que se observó un desplazamiento de la interfase (donde ocurre el cambio de color del indicador de fenolftaleína) a lo largo del reactor.

A partir de las pruebas preliminares, se determinó que las concentraciones óptimas, en las que opera el equipo, están comprendidas en el rango de 0.006 a 0.008 M respecto al formaldehído, y con relación molar constante [1:6:20] para Bisulfito:Sulfito:Formaldehído, respectivamente.

El reactor opera en régimen laminar comprendido entre los números de Reynolds de 255 a 1400, correspondientes a los flujos volumétricos de salida del reactor de 0.4 a 2.2 mL/s. Para el cálculo de los números de Reynolds, se utilizan los valores de densidad y viscosidad del agua a 25°C, ya que las soluciones son bastante diluidas.

Al establecer las condiciones de operación anteriores, se mantiene un control sobre el sistema.

Durante la realización de una corrida experimental, la relación de concentraciones de bisulfito, sulfito y formaldehído se mantienen constantes, pero los valores de concentración totales varían a lo largo del reactor, ya que según los datos originales presentados en la tabla 1 del apéndice, se obtienen diferentes valores de distancia X , al variar el flujo volumétrico en cada corrida, lo cual verifica que el desplazamiento de la interfase a lo largo del reactor depende del flujo volumétrico en el que opere el reactor.

Para una concentración determinada, a medida que aumenta el flujo volumétrico, la interfase se desplaza hacia la salida del reactor, con lo que se obtienen valores de distancia mayores.

Al variar la concentración inicial de formaldehído en la probeta y mantener el flujo volumétrico constante, se observa también un desplazamiento de la interfase; según los datos experimentales, al aumentar la concentración, la interfase se desplaza hacia la entrada del reactor, con lo que se obtienen valores menor de distancia; lo que verifica que existe la relación que existe entre la distancia y la concentración de formaldehído.

En el gráfico 2 del apéndice, se presentan los datos de la tabla 2 del apéndice, así como la tendencia lineal de los mismos. La correlación lineal de los mismos proporciona el siguiente modelo matemático con un coeficiente de correlación $r=0.85$:

$$\ln X = 0.84 \ln (v/C) - 0.83$$

El valor del coeficiente de correlación lineal indica que existe 93.5% de probabilidad de que el modelo obtenido sea de comportamiento.¹²

El valor de la pendiente del modelo (2.4.1-5) es 1, y al compararlo con la pendiente obtenida en el modelo experimental anterior (0.84), se observa que se aleja del valor esperado en un 19%.

En la ec. (2.4.1-5), el valor del intercepto se define como:^{1, 2}

$$\ln q = \ln (1 / [kAA'])$$

$$\ln q = -1.44$$

El intercepto obtenido en el modelo experimental anterior es -0.83 y se aleja en un 74% del valor esperado de -1.44 .

Como el valor del intercepto es conocido, éste puede incluirse como un punto adicional (0, -1.44), en la correlación lineal. Esto se observa en el Gráfico 3 del Apéndice.

El modelo experimental que incluye el punto (0, -1.44) tiene un coeficiente de correlación $r = 0.986$ y es:

$$\ln X = 0.96 \ln (v/C) - 1.44$$

El coeficiente de correlación $r = 0.986$ indica que existe un 99.7% de probabilidad de que el modelo obtenido tenga una tendencia lineal.¹²

La pendiente experimental obtenida se aleja un 4.16 % del valor bibliográfico.²

Con lo anterior se observa que al incluir el intercepto en los datos originales, se obtiene un modelo matemático que se ajusta más al comportamiento teórico esperado. La comparación de los resultados presentados en los gráficos 2 y 3, se observa en el gráfico 4 del apéndice.

La detección de la interfase constituye una fuente de error que se debe considerar al realizar la práctica experimental, ya que la interfase se observa difusa y las lecturas pueden variar de un observador a otro.

Para minimizar este error, se utilizó un patrón de comparación para la detección de la interfase. Como patrón de comparación se llenó un tubo de vidrio del mismo diámetro que el tubo de reacción, con una solución de hidróxido de sodio con unas gotas de fenolftaleína a $\text{pH} = 8$.

El modelo experimental obtenido indica que el reactor de flujo de pistón opera en condiciones óptimas, por lo cual constituye un medio sencillo y eficaz para el estudio de la reacción de reloj de Formaldehído.

CONCLUSIÓN

El equipo diseñado es adecuado para la práctica docente y puede ser operado en las condiciones presentadas.

RECOMENDACIONES

1. Utilizar un patrón de comparación de color para identificar el punto de viraje de color de la fenolftaleína y poder obtener una lectura exacta. Como patrón de comparación puede llenarse un tubo de vidrio del mismo diámetro que el tubo de reacción, con una solución de hidróxido de sodio con unas gotas de fenolftaleína a $\text{pH} = 8.4$.
2. Operar el reactor en régimen laminar.
3. Utilizar las soluciones inmediatamente después de que han sido preparadas, ya que si son almacenadas y utilizadas posteriormente, se pueden obtener resultados erróneos.
4. Utilizar las mismas soluciones iniciales para realizar la serie completa de corridas experimentales.
5. Al encender la bomba y comenzar la succión, verificar que las mangueras no contengan burbujas de aire, para asegurar que los volúmenes succionados de las probetas sean iguales y constantes.
6. Verificar que el flujo de entrada de reactivos a la cámara de mezcla sea paralelo para evitar turbulencia.
7. Realizar estudios para optimizar la detección del punto final (interfase donde se observa el cambio de color del indicador).
8. Analizar el comportamiento del reactor en régimen de transición y turbulento.

9. Realizar estudios sobre el comportamiento de otras reacciones de reloj en el equipo, tales como la reacción de reloj de yodo y las reacciones de reloj luminiscentes.

REFERENCIAS

1. P. Jones et.al. "The theory of the formaldehyde clock reaction", Journal of Chemical Education, 40 (1963), pp. 366 y 367.
2. M.L. Haggett et.al. "Flowing clock reactions", Journal of Chemical Education, 40 (1963), pp. 367 y 368.
3. T. Cassen. "Faster than a speeding bullet", Journal of Chemical Education, 53 (1976), pp. 197 y 198.
4. P. Warneck. "The formaldehyde-sulfite clock reaction revisited", Journal of Chemical Education, 66 (1989), pp. 334 y 335.
5. D.P. Shoemaker et.al. Experiments in physical chemistry (5a. edición; United States: McGraw-Hill, 1989), pp. 277-287.
6. O. Levenspiel. Ingeniería de las reacciones químicas. (2a. edición; México: Reverté, S.A., 1995), pp. 9-121.
7. I. Levin. Fisicoquímica. (3a. edición; México: McGraw-Hill, 1993), pp. 622-626.
8. A. Wingrove et.al. Química orgánica. (México: Harla S.A. de C.V., 1992), p. 156.
9. W. McCabe et.al. Operaciones básicas de ingeniería química. (4a. edición; México: McGraw-Hill, 1993), pp. 48 y 49.
10. M. R. Spiegel. Teoría y problemas de estadística. Serie Shaum. (México: McGraw-Hill, 1987), pp. 297-311.

11. R. Berkow et.al. The Merck index an encyclopedia of chemicals and drugs. (8a. edición; United States: Merck & Co.,INC.,1968), pp. 713 y 1541.
12. J. R. Taylor. An introduction to error analysis. (United States: University Science Books, 1976), p. 259.

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE LOS REYES DE GUATEMALA
Biblioteca

BIBLIOGRAFÍA

1. JONES, P. et.al. Inorganic Fireflies- A Chemiluminescent Clock Reaction.
J. Chem. Educ. **64**, 70 (1987).
2. LAMBERT, J. et.al. Iodine Clock Reaction Mechanisms. *J. Chem. Educ.*
61, 1037 (1984).
3. PERRY, R. et.al. Manual del ingeniero químico. 6a. Ed. México: Edit.
McGraw-Hill. 1992. 6560 pp.
4. SMITH, J. Ingeniería de las reacciones químicas. México: Edit. C.E.C.S.A.
1989. 742 pp.

TABLA 1.DATOS ORIGINALES

CORRIDA	DILUCIÓN	FLUJO VOLUMÉTRICO v(mL/s)	DISTANCIAS (cm)		
	1/C		X1	X2	X3
1	1/0.006	1.7	49	50	48
2	1/0.006	0.4	25	25	24
3	1/0.006	2.2	71	72	72
4	1/0.008	1.7	36	34	36
5	1/0.008	0.7	11	11	11

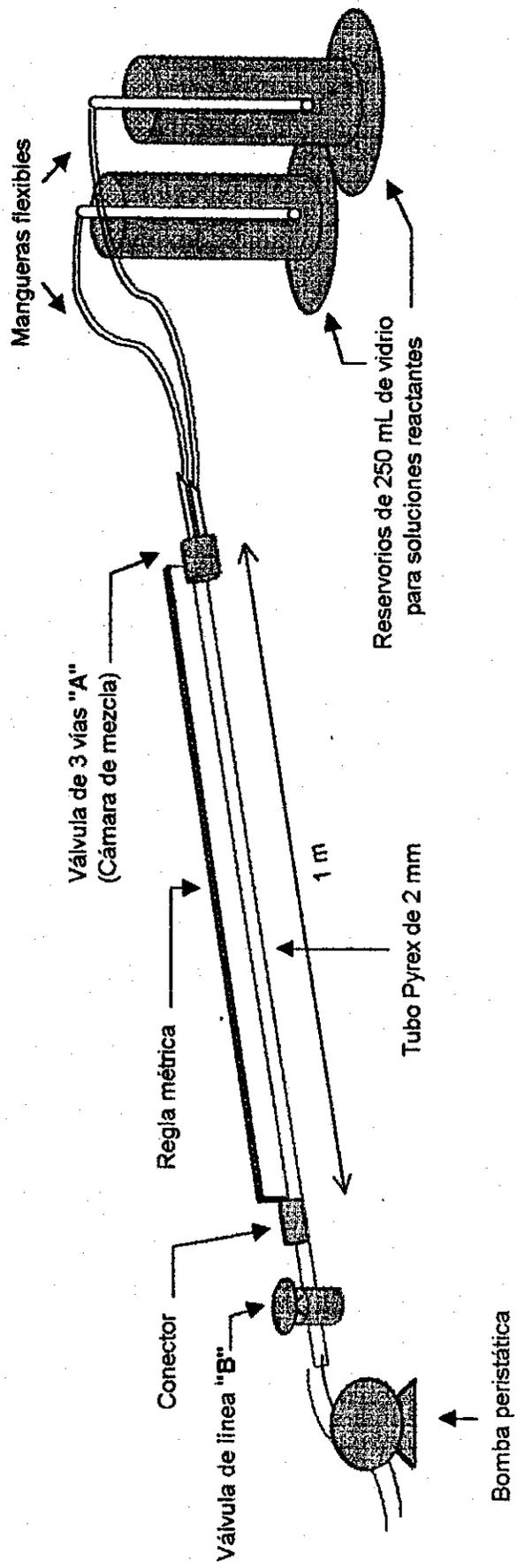
C : Concentración de Formaldehído en la probeta
v : Flujo volumétrico en la salida del reactor
X : Distancia donde se observa el cambio de color

TABLA 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

CORRIDA	DISTANCIA PROMEDIO X (cm)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR σ_{n-1}	$\ln X$	$\ln (v/C)$
1	49.0	1.0	3.9	5.6
2	24.6	0.5	3.2	4.2
3	71.6	0.5	4.3	5.9
4	35.3	1.1	2.4	4.5
5	11.0	0.0	3.6	5.4

Ver ec. (2.4.1-5)

GRÁFICO 1
DIAGRAMA DEL REACTOR DE FLUJO DE PISTÓN PARA REACCIONES DE RELOJ



xxviii

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

GRÁFICO 2
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU TENDENCIA

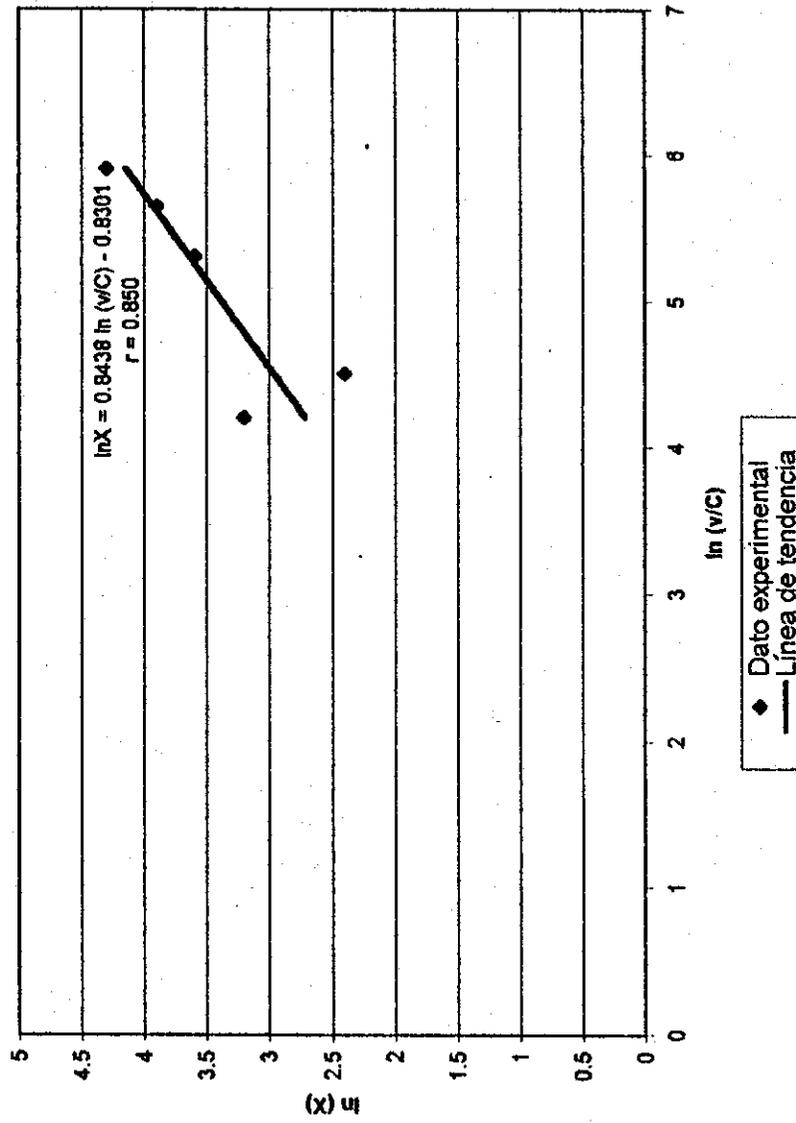


GRÁFICO 3
RESULTADOS EXPERIMENTALES CON INTERCEPTO
DEFINIDO Y SU TENDENCIA

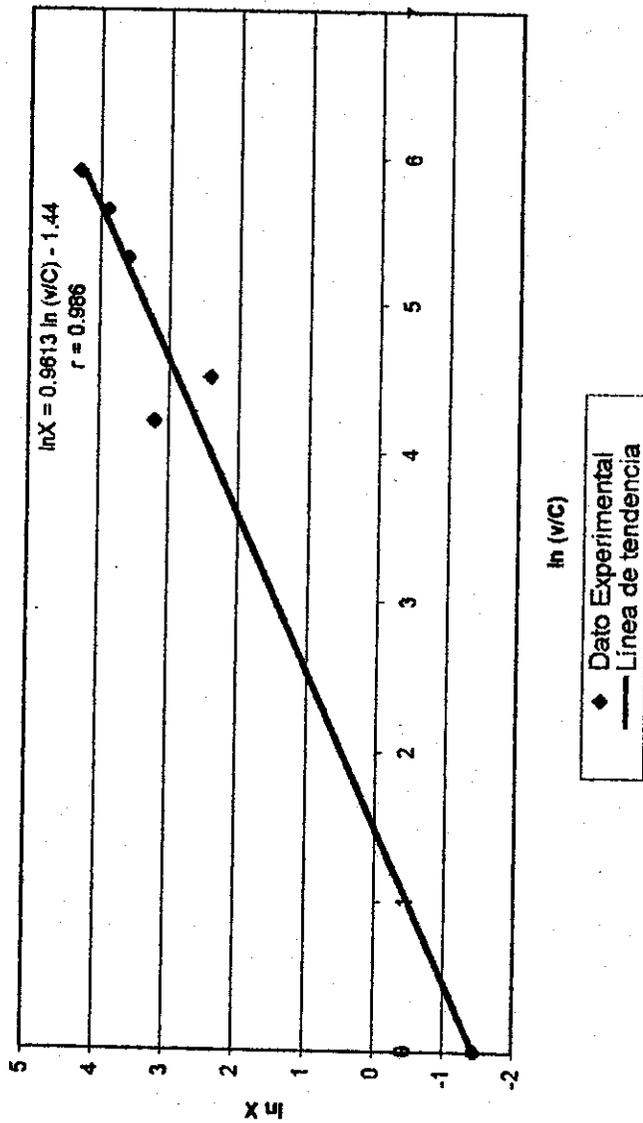


GRÁFICO 4
COMPARACIÓN DE GRÁFICOS 2 Y 3

