



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**VALIDACIÓN DEL USO DE UN REACTOR MODIFICADO DE TIPO
DISCONTINUO PARA LA HIDRÓLISIS ALCALINA DEL ACETATO
DE ETILO MONITOREADA POR CONDUCTIMETRÍA PARA SER
UTILIZADO EN ESTUDIOS DE CINÉTICA QUÍMICA**

Zaid Jacobo Lou Díaz

Asesorado por el Dr. Adolfo Narciso Gramajo Antonio

Guatemala, julio de 2007

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**VALIDACIÓN DEL USO DE UN REACTOR MODIFICADO DE TIPO
DISCONTINUO PARA LA HIDRÓLISIS ALCALINA DEL ACETATO DE
ETILO MONITOREADA POR CONDUCTIMETRÍA PARA SER UTILIZADO
EN ESTUDIOS DE CINÉTICA QUÍMICA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

ZAID JACOBO LOU DÍAZ

ASESORADO POR EL DOCTOR ADOLFO NARCISO GRAMAJO ANTONIO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, JULIO DE 2007

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Glenda Patricia García Soria
VOCAL II	Inga. Alba Maritza Guerrero de López
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Rodolfo Espinoza Smith PhD
EXAMINADOR	Ing. Zenón Much Santos Msc
EXAMINADOR	Ing. Carlos Salvador Wong Davi
SECRETARIA	Ing. Marcia Ivonne Véliz Vargas

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 graduación titulado:

VALIDACIÓN DEL USO DE UN REACTOR MODIFICADO DE TIPO DISCONTINUO PARA LA HIDRÓLISIS ALCALINA DEL ACETATO DE ETILO MONITOREADA POR CONDUCTIMETRÍA PARA SER UTILIZADO EN ESTUDIOS DE CINÉTICA QUÍMICA,

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 13 febrero de 2007.

Zaid Jacobo Lou Díaz

**El primer paso para el conocimiento
es saber que somos ignorantes.**

Sócrates

AGRADECIMIENTOS A:

DIOS	Por la inteligencia y libertad para perseguir mis sueños y alcanzar mis metas.
MI GRAN FAMILIA	Por toda la ayuda a lo largo de mi carrera.
INGA. KRISTA AGUILAR	Por el apoyo incondicional.
ERNESTO LÓPEZ	Por la asesoría en el manejo de programas de diseño gráfico.
ING. CÉSAR GARCÍA	Por la revisión técnica de esta investigación.
DR. ADOLFO GRAMAJO	Por la asesoría y apoyo a lo largo de este proyecto.
FACULTAD DE INGENIERÍA	Por formarme en la Ingeniería Química.
UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA	Por abrirme las puertas de la educación superior.

ACTO QUE DEDICO A

MIS ABUELOS

Myrna y Guillermo

Este logro también es de ustedes.

MIS PADRES

Myrna y Francisco

Su amor y comprensión me permitieron alcanzar esta meta.

MIS HERMANOS

Especialmente Pablo

Que este logro sea un ejemplo a seguir.

TODA MI FAMILIA

Gracias por el apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

MIS AMIGOS

Que este logro sea uno entre muchos.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
GLOSARIO	XV
RESUMEN	XVII
OBJETIVOS	XIX
INTRODUCCIÓN	XXI
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1. Cinética de reacción	7
2.1.1. Teoría de colisiones	7
2.1.2. Velocidad de reacción	8
2.1.3. Mecanismo de reacción	8
2.1.4. Ley de velocidad	9
2.1.4.1 Constante de velocidad de reacción	10
2.1.4.2. Energía de activación	11
2.1.4.3. Orden de reacción	11
2.2. Hidrólisis de ésteres	12
2.2.1. Ésteres	12
2.2.2. Mecanismo de reacción	13
2.2.2.1. Hidrólisis ácida	13
2.2.2.2. Hidrólisis alcalina	14
2.3. Reactores Químicos	16
2.3.1. Balance general de masa	16
2.3.2. Reactores por lotes	17
2.3.3. Conversión en reactores por lotes	18

2.4. Conductimetría	19
2.4.1. Definición	19
2.4.2. Conductividad electrolítica	19
2.4.2.1. Electrolitos débiles	21
2.4.2.2. Electrolitos fuertes	21
2.5. Obtención y análisis de datos de velocidad	23
2.5.1. Obtención de datos por métodos químicos	23
2.5.2. Obtención de datos por métodos físicos	24
2.5.3. Análisis de datos	24
2.5.3.1. Método diferencial	25
2.5.3.2. Método integral	26
3. METODOLOGÍA	29
3.1 Recursos	29
3.1.1 Localización	29
3.1.2 Recursos humanos	29
3.1.3 Recursos materiales	29
3.1.3.1. Reactivos	29
3.1.3.2. Equipo y cristalería	30
3.1.3.3. Material de escritorio	31
3.2 Metodología experimental	31
3.2.1 Procedimiento experimental	32
3.2.1.1. Preparación de soluciones para el reactor	32
3.2.1.2. Calibración del conductímetro	32
3.2.1.3. Estandarización de la solución de NaOH	33
3.2.1.4. Curva de calibración (figura 8 Apéndice 2)	33
3.2.1.5. Calibración del termopar (figura 7 Apéndice 2)	33
3.2.1.6. Uso del reactor (Apéndice 1)	34

4. RESULTADOS	37
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
CONCLUSIONES	49
RECOMENDACIONES	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
BIBLIOGRAFÍA	55
APÉNDICE 1	59
DATOS ORIGINALES	59
APÉNDICE 2	65
DATOS CALCULADOS	65
APÉNDICE 3	85
MUESTRA DE CÁLCULO	85
APÉNDICE 4	93
ANÁLISIS DE ERROR	93
APÉNDICE 5	97
ANEXOS	97

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Fórmula general de un éster	13
2	Hidrólisis acida de un éster	14
3	Hidrólisis alcalina de un éster	14
4	Mecanismo de reacción para la hidrólisis alcalina del acetato de etilo	15
5	Reacciones secundarias para la hidrólisis alcalina del acetato de etilo	16
6	Modelo de la ecuación de Arrhenius linealizada obtenido a partir de los valores de la constante específica de velocidad de reacción a diferentes temperaturas	38
7	Curva de calibración temperatura-voltaje para el termopar a partir de los datos de la tabla VII	64
8	Curva de calibración conductividad—concentración para la corrida 12 a partir de los datos de la tabla VIII	65
9	Curva de distribución normal para los valores obtenidos del orden de reacción antes del descarte de datos	73
10	Curva de distribución normal para los valores obtenidos del orden de reacción después del descarte de datos	74

11	Curva de distribución normal para los valores obtenidos de la velocidad específica de reacción a 20°C antes y después del descarte de datos	76
12	Curva de distribución normal para los valores obtenidos de la velocidad específica de reacción a 30°C antes y después del descarte de datos	77
13	Curva de distribución normal para los valores obtenidos de la velocidad específica de reacción a 40°C antes y después del descarte de datos	78
14	Modelos matemáticos para determinar la energía de activación para los datos experimentales y para diferentes referencias	79
15	Comparación de la Energía de Activación calculada respecto a diferentes referencias teóricas encontradas de diferentes fuentes	80
16	Comportamiento teórico de la conductividad respecto al tiempo con un orden de reacción de dos y una velocidad específica de reacción de $2.5789 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a 25°C para una dilución infinita	81
17	Determinación del orden reacción por el método diferencial para la corrida 2 a partir de la conductividad corregida para un rango de 0 a 39 minutos	81
18	Reactor sin accesorios	102
19	Detalle del agitador magnético	103
20	Detalle de los baffles	103
21	Detalle del calefactor y el electrodo del conductímetro	104

22	Vaso del reactor con todos los accesorios	104
23	Vista de arriba y lateral del agitador magnético	105
24	Baffles	105
25	Vistas del calefactor desarmado y armado	106
26	Conductímetro con su respectivo electrodo	106
27	Vaso con accesorios	107
28	Reactor apagado: foto e imagen del simulador	107
29	Reactor durante la alimentación: foto e imagen de la simulación	108
30	Reactor durante monitoreo: foto e imagen de la simulación	108
31	Vistas derecha e izquierda del reactor	109
32	Vista de atrás del reactor	109
33	Detalle vista de atrás del reactor	110
34	Localización del reactor en el laboratorio	110
35	Pantalla de inicio en la modelación en tres dimensiones de la reacción	111
36	Secuencia de imágenes de la descomposición del intermediario tetraédrico en la hidrólisis alcalina del acetato de etilo	111
37	Créditos finales del modelo tridimensional de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo	112

TABLAS

I	Conductividades iónicas molares en agua a 25°C (a dilución infinita)	22
II	Ecuaciones para determinar la cinética de reacción según el orden asumido por el método integral	26
III	Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con 30 segundos de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada	57
IV	Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con un minuto de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada	60
V	Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con dos minutos de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada	61
VI	Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con cinco minutos de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada	62
VII	Datos para la curva de calibración temperatura -- voltaje para el termopar	63
VIII	Calibración conductividad—concentración para la corrida 12	64
IX	Curvas de calibración conductividad - concentración para todas las corridas según un modelo lineal de la forma $\text{concentración} = a_1 * \text{conductividad} + a_0$	65
X	Temperatura promedio para cada corrida	66

XI	Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de treinta segundos en la toma de datos	67
XII	Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de un minuto en la toma de datos	68
XIII	Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de dos minutos en la toma de datos	69
XIV	Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de cinco minutos en la toma de datos	70
XV	Polinomios de correlación de la concentración(C) en función del tiempo (t) para todas las corridas según el modelo $C = a_0 + a_1*t + a_2*t^2 + a_3*t^3 + a_4*t^4$	71
XVI	Polinomios para la primera derivación de la concentración $\left(\frac{dC}{dt}\right)$ en función del tiempo (t) según el modelo $\frac{dC}{dt} = a_0 + a_1*t + a_2*t^2 + a_3*t^3$	71
XVII	Orden de reacción para cada corrida en un rango de 15 minutos obtenido con el método diferencial	72
XVIII	Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para los órdenes de reacción obtenidos	72
XIX	Análisis estadístico de los valores obtenidos para el orden de reacción experimental antes y después del descarte de datos	73
XX	Velocidad específica de reacción experimental para cada corrida obtenida con el método integral	74

XXI	Coeficiente de correlación R^2 para los valores de la velocidad específica de reacción en diferentes rangos de tiempo	75
XXII	Análisis estadístico de los coeficientes de correlación obtenidos al determinar la velocidad específica de reacción en diferentes rangos de tiempo	75
XXIII	Análisis estadístico de los valores experimentales para la velocidad específica de reacción en un rango de quince minutos antes y después del descarte de datos a 20°C	75
XXIV	Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para las velocidades específicas de reacción obtenidas a 20°C	76
XXV	Análisis estadístico de los valores experimentales para la velocidad específica de reacción en un rango de quince minutos antes y después del descarte de datos a 30°C	77
XXVI	Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para las velocidades específicas de reacción obtenidas a 30°C	77
XXVII	Análisis estadístico de los valores experimentales para la velocidad específica de reacción en un rango de quince minutos antes y después del descarte de datos a 40°C	78
XXVIII	Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para las velocidades específicas de reacción obtenidas a 40°C	78

XXIX	Errores porcentuales en la Energía de Activación calculada respecto a diferentes referencias teóricas encontradas de diferentes fuentes	79
XXX	Error porcentual respecto a diferentes fuentes para la velocidad específica de reacción a 25°C	80
XXXI	Costo de la rehabilitación del reactor	99
XXXII	Costo del experimento	101

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción
A	Factor preexponencial o factor de colisiones ($L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
C_A	Concentración de A (mol L^{-1})
D%	Desviación porcentual
D_m	Desviación media
dV	Diferencial de volumen (ml)
E%	Error porcentual
E_a	Energía de activación (kJ mol^{-1})
F_j	Velocidad de flujo de j desde el sistema (mol min^{-1})
F_{jo}	Velocidad de flujo de j hacia el sistema (mol min^{-1})
G_j	Velocidad de generación de j por reacción química dentro del sistema (mol min^{-1})
j	Especie cualquiera que participa en una reacción química
K	Conductividad electrolítica (S cm^{-1})
k_A	Constante de velocidad (velocidad específica) de reacción ($L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
n	Orden de reacción global (adimensional)
N_{av}	Número de Avogadro (moléculas mol^{-1})
N_j	Número de moles de la especie j (moles)
Q_{crit}	Valor crítico de la prueba de Q de Dixon (adimensional)
Q_{exp}	Valor experimental de la prueba Q de Dixon (adimensional)
R	Constante de los gases ideales ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r_A	Velocidad de aparición de A (mol s^{-1}) (mol min^{-1})
T	Temperatura absoluta (K)

X	Conversión del reactivo limitante
\bar{X}	Media aritmética
X_j	j-ésima medición realizada
α	Orden de reacción respecto al reactivo A (adimensional)
Λ	Conductividad molar ($\text{S cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
Λ°	Conductividad molar a dilución infinita ($\text{S cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
λ°_-	Conductividad iónica del anión ($\text{S cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
λ°_+	Conductividad iónica del catión ($\text{S cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
σ	Desviación estándar
σ_A	Radio molecular de A (Å)

GLOSARIO

Reactor	Equipo en el que se da una o varias reacciones químicas de forma controlada
Reactor discontinuo	Reactor que funciona por lotes
Cinética química	Estudia la velocidad de las reacciones químicas
Mecanismo de reacción	Secuencia de eventos químicos individuales, cuyo resultado global produce la reacción observada
Conductancia eléctrica	Inverso de la resistencia eléctrica
Conductimetría	Método que se utiliza para medir la conductividad de una disolución
Conductividad electrolítica	Fenómeno de transporte que se da por la difusión de los iones en una solución
Energía de activación	Energía necesaria para iniciar una reacción química

Software	Suma total de programas de cómputo, procedimientos, reglas, documentación y datos asociados que forman parte de las operaciones de un sistema de cómputo.
Curva de correlación	Modelo matemático que correlaciona una variable deseada con una variable fácilmente medible
Termostato	Calentador eléctrico con un sistema de control de temperatura integrado

RESUMEN

El presente trabajo de graduación se realizó con el objetivo de poner en funcionamiento un reactor NBSC que estaba abandonado y demostrar que era apto para estudios de cinética química.

Con menos de 300 quetzales fue posible rehabilitar el equipo. Luego se estudió la reacción de la hidrólisis alcalina de acetato de etilo a tres diferentes temperaturas. Estas fueron $20 \pm 4^\circ\text{C}$, $30 \pm 3^\circ\text{C}$ y $40 \pm 3^\circ\text{C}$ y se trabajó a una presión constante de 640 mmHg.

El método de monitoreo utilizado fue el conductimétrico, lo que permitió obtener valores de concentración instantánea a partir de curvas de calibración.

Para demostrar que el equipo rehabilitado era apto para estudios de cinética química se determinaron experimentalmente los valores del orden de reacción, velocidad específica de reacción y energía de activación y se compararon con valores teóricos de diferentes fuentes.

Además, se desarrolló una animación por computadora en tres dimensiones para poder entender el mecanismo de reacción.

Finalmente, se determinó que el equipo es apto para el estudio de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo por la técnica conductimétrica en el rango de temperatura de 20 a 40°C y en el rango de tiempo de 0-15 minutos.

OBJETIVOS

General

Validar funcionalidad de un reactor discontinuo a través del estudio de la velocidad de reacción de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo, monitoreada por conductimetría.

Específicos

1. Habilitar el reactor discontinuo marca NBSC modelo Bioflo30 del Laboratorio de Fisicoquímica.
2. Caracterizar el reactor NBSC en sus variables de funcionamiento mediante:
 - a. Elaborar los planos detallados del reactor y el manual de uso del reactor y su equipo auxiliar.
 - b. Diseñar animaciones con el programa Flash MX.
3. Comparar la conversión experimental de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo para:
 - a. el orden de reacción teórico.
 - b. la constante cinética de la reacción en función de la temperatura.
 - c. la energía de activación de la reacción en función de las constantes cinéticas experimentales.

4. Comparar el orden de reacción y la constante cinética experimentales obtenidos a partir de un reactor discontinuo monitoreando por conductimetría contra los obtenidos en un reactor tubular continuo monitoreado por titulaciones.
5. Modelar dinámicamente el mecanismo de reacción en tres dimensiones con la ayuda de los programas Chemskech 10 de ACD Labs y Flash MX de Macromedia.

INTRODUCCIÓN

Desde hace más de 10 años, el Laboratorio de Físicoquímica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos tiene en desuso un reactor marca New Brunswick Scientific Co. (NBSC). Esto se debe que el mismo dejó de funcionar adecuadamente y fue imposible repararlo.

Luego de hacerle varias adaptaciones y ajustes a mediados de 2006, se busca validar el funcionamiento del equipo para así poder utilizarlo posteriormente para el estudio de la velocidad de diferentes reacciones a partir de distintos métodos aunque con el mismo equipo.

Se caracterizó el equipo modificado mediante planos detallados y fotos. Además se creó una animación bastante fiel que simula, sin manejar variables el funcionamiento del reactor. Esta animación permite por lo tanto aprender a utilizar el equipo sin que este esté físicamente presente.

La reacción que se pretende estudiar es la hidrólisis alcalina del acetato de etilo, a la que se le determinaría los valores de: orden de reacción, la constante cinética y la energía de activación de la reacción en función de la temperatura respectivamente. Los valores obtenidos se compararán no solo con los valores teóricos obtenidos de varias referencias distintas, sino además con los valores obtenidos en un trabajo de graduación anterior en el que se utilizó otro reactor y otro método de monitoreo.

Es de vital importancia tomar en cuenta que se pretende además con este proyecto innovar no solo de forma sino de fondo los trabajos de graduación

de la Escuela de Ingeniería Química. Al utilizar la técnica conductimétrica para el monitoreo del avance de la reacción se propone un cambio de fondo en la forma en la que se monitorea generalmente el avance de las reacciones químicas, por supuesto tomando en cuenta las limitaciones del caso.

Y al incluirse un modelo animado del mecanismo de reacción propuesto se plantea un cambio en la forma de presentar las reacciones químicas que se estudian, utilizando la tecnología actual como una herramienta más de trabajo. Cabe mencionar que el modelo animado del mecanismo de reacción propuesto será generado por computadora con el uso combinado de programas de animación (flash MX) y modelación molecular (ACD Chems sketch 10) simultáneamente.

1. ANTECEDENTES

En el mes de julio de 2006, el autor de este trabajo de graduación fungía como auxiliar de los cursos de Laboratorio de Fisicoquímica 1 y 2 en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala. Durante una limpieza general fue encontrado el reactor discontinuo marca New Brunswick Scientific Co modelo Bioflo 30. Luego de una breve investigación se determinó que el equipo llevaba aproximadamente 10 años sin funcionar por diversas razones.

A pesar del tiempo el recipiente de 500ml del reactor estaba intacto. Se consultó al catedrático encargado del Laboratorio de Fisicoquímica y al coordinador del área académica respectiva sobre el equipo. Finalmente se decidió rehabilitar el reactor con el fin de utilizarlo en el estudio de velocidades de reacción. Este equipo, si funcionaba adecuadamente podría ser utilizado por tesisistas interesados y por los estudiantes del curso de Cinética de Procesos Químicos. El mencionado curso no cuenta a la fecha con un laboratorio práctico experimental sino solamente con un laboratorio virtual.

Al ser encontrado el equipo tenía un aspecto sucio, el recipiente del reactor tenía restos de resina y solo había algunas mangueras. Éstas estaban desconectadas y sucias. Al conectar el aparato se descubrió que no funcionaba el tacómetro del agitador y la bomba peristáltica de alimentación no tenía manguera. El sistema de calentamiento no servía, ya que el accesorio que calentaba dentro del reactor no estaba. El resto del equipo aunque sucio, funcionaba satisfactoriamente.

Teniendo resuelto el problema del reactor se debió escoger la reacción adecuada para el estudio. Esta reacción debía ser técnicamente factible de estudiar. Esto quiere decir que los valores teóricos de la ley de velocidad debían ser conocidos. Además la reacción debía ser fácilmente medible y controlable y todo esto debería realizarse en un tiempo prudencial.

Luego de analizar diferentes reacciones se determinó que la hidrólisis alcalina del acetato de etilo era ideal por cumplir todas las condiciones anteriores. Se debe resaltar de esta reacción que el valor teórico de la velocidad específica de reacción es aproximadamente $0.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esto significa que la reacción es lo suficientemente lenta para poder ser medible y lo suficientemente rápida para poder ser trabajada en un tiempo prudencial. (Menos de 2 horas para que se de la conversión total). Además debe de tomarse en cuenta que los reactivos no son difíciles de obtener por ser de uso generalizado.

Por cumplir con estas características esta reacción ha sido estudiada ampliamente. Es por eso que se pueden obtener valores teóricos de varias fuentes.

En 1881 Robert B. Warder en Washington DC fue el primero en determinar los valores de la constante cinética para la hidrólisis alcalina del acetato de etilo (ref. 5). Tres años más tarde Arrhenius publica su ecuación para la determinación del efecto de la temperatura en la velocidad de reacción. Esto lo logra a partir del estudio de la velocidad de reacción de la inversión del azúcar de caña. (On the Reaction Velocity of the Inversion of Cane Sugar by Acids) (ref: 1) Simultáneamente Warder estudia el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo.

De estos estudios se encontraron los datos tabulados, por lo que es posible determinar una energía de activación teórica. (ref. 7) Cabe tomar en cuenta que se utilizó lejía y no hidróxido de sodio puro por lo que es probable un error por impurezas en los reactivos.

Actualmente, es posible encontrar datos teóricos para esta reacción en varios libros de diferentes autores. Frost (1963 *Kinetics and Mechanics*) Denbigh (1984 *Chemical Reactors Theory*), Smith (1991 *Ingeniería de la Cinética Química*) y Schmidt (1998 *The Engineering of Chemical Reactors*), entre otros hacen referencia de esta reacción y sus valores cinéticos teóricos.

Además, la cinética de esta reacción fue estudiada en un trabajo de graduación anterior por Zelada (1988). En esa ocasión el objetivo del mismo fue determinar los valores de la ley de velocidad de la reacción en un reactor continuo. Es por eso que se puede hacer un análisis de error al método bastante confiable al obtener los resultados experimentales.

Respecto a la técnica conductimétrica, esta está referida por Daniels para el monitoreo de la hidrólisis del acetato de etilo. (ref.1, exp 23) Además esta técnica es utilizada para el estudio de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo en varias universidades europeas en diferentes cursos. Por ejemplo, en la Universidad de Vigo, España se estudia la reacción en el laboratorio del curso de Físicoquímica. En la Universidad del País Vasco, España se estudia la reacción en el curso de Reactores Químicos. En la Universidad de Regensburg, Alemania se monitorea esta reacción desde una computadora en cursos avanzados de Química Orgánica.

Lo que permite que la técnica conductimétrica sea aplicable, es que a lo largo de la reacción se sustituirá el ión hidroxilo (con una conductividad alta) por

el ión acetato (con una conductividad baja). El ión hidroxilo tiene una conductividad teórica 5 veces mayor que la del ión acetato. Esto permite calcular una correlación directa entre la conductividad de la solución con la concentración del hidróxido de sodio. Además al trabajar con diluciones infinitas se puede calcular una conductividad teórica para la solución a partir de la ley Kohlrausch de la migración independiente de iones. Esto permite predecir una tendencia en el comportamiento de la reacción.

Para comprobar experimentalmente la idoneidad del método de monitoreo empleado, se realizaron varias pruebas iniciales a partir de las cuales se comprobó la linealidad de la relación entre concentración y conductividad para el hidróxido de sodio.

Al tomar en cuenta el efecto del etanol en las concentraciones que se esperaba se formara, se comprobó que este no afecta en lo más mínimo. Sin embargo al tomar en cuenta el efecto de ácido acético se comprobó que este sí tiene un efecto significativo, aunque la tendencia se mantiene. Ya que en el experimento real el ácido acético se conserva como ión acetato por la alcalinidad del medio, es posible determinar su efecto a partir de los valores teóricos de conductividad iónica molar.

Se debe de tomar en cuenta que en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala se han hecho diferentes estudios de la cinética en las reacciones químicas. Se consideró pertinente referir los siguientes:

1. Estudio del efecto del solvente sobre la velocidad de reacción de la yodación del ciclohexeno. Trabajo de graduación presentado por Mario Roberto Sosa Lepe en agosto de 1998.

2. Evaluación del grado de conversión del sistema químico cloruro férrico-cloruro estañoso catalizada con ácido clorhídrico, correspondiente a una cinética de tercer orden y realizada a diferentes concentraciones y temperaturas de operación en un reactor tubular a escala laboratorio, en donde se evalúan las condiciones óptimas de operación tales como temperatura, concentración inicial de los reactantes y longitud del reactor para obtener el mayor porcentaje de conversión de dicho sistema. Trabajo de graduación presentado por Willy Vidal Pirir Rojas en agosto de 1991.
3. Evaluación del grado de conversión para una reacción de segundo orden (sistema yoduro persulfato) catalizada a diferentes concentraciones, realizada en un reactor tubular escala laboratorio a diferentes temperaturas de operación. Trabajo de graduación presentado por Telma Maricela Cano Morales en 1989.
4. Evaluación de un reactor tubular de laboratorio para una reacción homogénea e irreversible de segundo orden (sistema acetato de etilo hidróxido de sodio) en donde se obtienen valores precisos de los parámetros cinéticos relativos a la hidrólisis alcalina del acetato de etilo mediante la operación del reactor tubular. Trabajo de graduación presentado por Walter Oswaldo Zelada Sánchez en 1988.
5. Optimización de la operación de un reactor de laboratorio a temperatura y concentración constante para una reacción homogénea de primer orden, utilizando la reacción de pseudos primer orden de hidrólisis de la sacarosa con ácido clorhídrico diluido para producir la inversión de la sacarosa. Trabajo de graduación presentado por Francisco Abel Rosales Cerezo en 1986.

6. Evaluación del diseño de un reactor químico tubular tipo laboratorio como recurso docente para la práctica del curso de cinética de los procesos químicos. Trabajo de graduación presentado por Teresa Lisely de León Arana en octubre de 1984.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Cinética de reacción

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La velocidad es la masa, en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada.

2.1.1. Teoría de colisiones

La teoría cinética molecular de los gases desarrollada por Maxwell, Boltzmann entre otros, supone que las moléculas de los gases chocan con frecuencia unas con otras. A partir de esta teoría se desarrollaría luego la teoría de colisiones que establece que las reacciones químicas ocurren como resultado de los choques entre moléculas de reactivos. Aplicando la teoría de colisiones a la cinética química, se esperaría que la velocidad de una reacción química sea directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo (frecuencia de colisiones moleculares). A partir de este principio se puede explicar la relación de velocidad de reacción respecto a la concentración, ya que al duplicar, por ejemplo, la concentración de los reactivos en un sistema, se duplica también la probabilidad de colisión entre los reactivos, ya que existiría el doble de moléculas que podrían reaccionar entre sí.

2.1.2. Velocidad de reacción

Se dice que una reacción química ocurre cuando un número detectable de moléculas ha perdido su identidad y ha asumido una nueva forma por un cambio en el tipo o el número de átomos del compuesto o por un cambio en la estructura o configuración de dichos átomos. Bajo esta conceptualización el cambio químico no supone creación ni destrucción de materia más bien un reordenamiento de la misma. En otras palabras la masa total del sistema se conserva. Sin embargo al tratar la masa individual de las especies involucradas en la reacción química si se habla de velocidad de desaparición de masa. La velocidad de desaparición de una especie, por ejemplo A, es el número de moléculas de A que pierden su identidad química por unidad de tiempo por unidad de volumen mediante la ruptura y subsecuente formación de enlaces químicos durante el curso de la reacción. Para que una especie dada “aparezca” en el sistema, alguna fracción de otra especie presente deberá de perder su identidad química.

2.1.3. Mecanismo de reacción

La palabra mecanismo indica todos los procesos individuales colisionales o elementales en los que intervienen moléculas (o átomos radicales o iones) que se verifican simultánea o consecutivamente, produciendo la velocidad total observada. Se entiende también que el mecanismo de una reacción debe proporcionar una idea estereoquímica detallada de cada etapa a medida que se verifica. Esto implica un conocimiento del llamado complejo activado o estado de transición, no sólo en términos de las moléculas constitutivas sino también en términos de la geometría, tales como las distancias y los ángulos interatómicos. En la mayor parte de los casos, el mecanismo postulado es una

teoría ideada para explicar los resultados finales observados en los experimentos. Como cualquier otra teoría, la de los mecanismos está sujeta a modificaciones con el correr de los años, a medida que se obtienen nuevos datos o se establecen conceptos referentes a las interacciones químicas.

2.1.4. Ley de velocidad

En el estudio de las reacciones químicas generalmente se toma como base de cálculo a reactivo limitante y el comportamiento de las demás especies participantes se definen en función del mismo. En este caso se le llamará A al reactivo limitante y se nombrará al resto de especies participantes con las respectivas letras subsecuentes. La velocidad de desaparición de A, conocida con $-r_A$, depende de la temperatura y la composición y en el caso de muchas reacciones se puede escribir como el producto de una constante de velocidad de reacción k y una función de las concentraciones de las diversas especies que participan en la reacción. La ecuación algebraica que relaciona $-r_A$ con las concentraciones de las especies se denomina expresión cinética o ley de velocidad y viene dada por la siguiente ecuación:

$$-r_A = [k_A (T)] * [fn(C_A, C_B, \dots)]$$

donde:

$-r_A$ es la velocidad de desaparición de A

$k_A (T)$ es la constante de velocidad de reacción

$fn(C_A, C_B, \dots)$ es una función de las concentraciones de las diversas especies

2.1.4.1 Constante de velocidad de reacción

La constante de velocidad de reacción k no es una verdadera constante, solo es independiente de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción. Generalmente k , también conocida como velocidad de reacción específica, depende marcadamente de la temperatura aunque en reacciones en fase gaseosa también depende del catalizador y se podría ver afectada por la presión total. Además también puede verse afectada por otros parámetros como concentración iónica o el disolvente mismo. Estas otras variables por lo regular tienen un efecto mucho menor que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción específica por lo que generalmente se asume que k depende únicamente de la temperatura. “Este supuesto ha funcionado de forma aceptable en el estudio de las reacciones a nivel laboratorio y a nivel industrial.” (Ref. 1 Pág. 8)

Para cuantificar la dependencia de la velocidad específica de reacción k respecto a la temperatura el químico Arrhenius propuso una ecuación que es conocida como la ecuación de Arrhenius:

$$K_A(T) = A e^{-E/RT}$$

Donde:

$K_A(T)$ es la velocidad específica de reacción

A es el factor preexponencial o factor de frecuencia

E es la energía de activación

R es la constante de los gases ideales

T es la temperatura absoluta

Esta ecuación se ha verificado experimentalmente para la mayoría de de valores de la constante de velocidad en intervalos amplios de temperatura.

2.1.4.2. Energía de activación

La energía de activación es considerada la energía mínima que deben poseer las moléculas de reactivos para que ocurra una reacción. Según la teoría cinética de los gases el factor $e^{-E/RT}$ da la fracción de las colisiones entre moléculas que juntas tienen esta energía mínima. Sin embargo algunos científicos han sugerido que E no es más que un parámetro empírico que correlaciona la velocidad de reacción específica con la temperatura. La energía de activación se determina experimentalmente efectuando la reacción a temperaturas distintas para luego linealizar los datos de una forma análoga a la ecuación de Arrhenius linealizada por la aplicación de logaritmos naturales. El modelo linealizado de Arrhenius queda de la siguiente forma:

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Donde:

$\ln k_A$ se representa en la ordenada

$\frac{1}{T}$ se representa en la abcisa

$\frac{E}{R}$ es la pendiente del modelo

$\ln A$ es el intercepto

2.1.4.3. Orden de reacción

La dependencia de la velocidad de reacción respecto a las concentraciones de las especies presentes se determina generalmente por observación experimental. Aunque es posible postular esta dependencia a partir de la teoría, siempre es necesario confirmar el postulado experimentalmente.

Una de las formas generales más comunes de presentar esta relación es que la velocidad de reacción depende del producto de las concentraciones de las especies individuales que reaccionan, cada una elevada a una potencia. Estas potencias son lo que se conoce como órdenes de reacción. Por ejemplo,

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

Donde:

- r_A es la velocidad de reacción
- k_A es la velocidad de reacción específica
- C_A es la concentración del reactivo A
- α es el orden de reacción respecto al reactivo A
- C_B es la concentración del reactivo B
- β es el orden de reacción respecto al reactivo B

Debe de tomarse en cuenta que en términos estrictos las velocidades de reacción debería ir dadas en función de las actividades y no de las concentraciones. Sin embargo en la mayoría de casos los coeficientes de actividad (que multiplicados por la concentración definen la actividad) se mantienen prácticamente constantes a lo largo de las reacciones por lo que generalmente quedan incluidos en la velocidad de reacción específica para poder dejar la velocidad de reacción en función de la concentración.

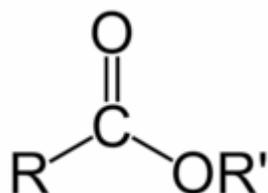
2.2. Hidrólisis de ésteres

2.2.1. Ésteres

Los ésteres son compuestos orgánicos en los cuales un grupo orgánico (simbolizado por R') reemplaza a un átomo de hidrógeno (o más de uno) en un ácido carboxílico. Generalmente se obtienen a partir de la condensación de un

ácido carboxílico y un alcohol, liberando agua. El proceso se denomina esterificación. La fórmula general de un éster es como muestra la figura 1.

Figura 1. Fórmula general de un éster



Donde:

R es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo.

R' un grupo alquilo o arilo, pero no un hidrógeno.

El nombre de los ésteres comienza con la parte del ácido y luego con la parte alquímica o arílica. Tanto en la nomenclatura común como en la IUPAC, la terminación “*ico*” del ácido se reemplaza por el sufijo “*ato*”.

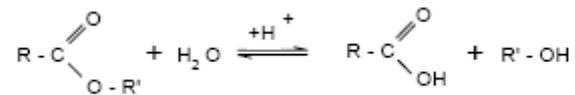
2.2.2. Mecanismo de reacción

El proceso inverso a la esterificación se conoce hidrólisis de los ésteres y en este proceso se recuperan el ácido carboxílico y el alcohol de los que provino el éster. Este proceso se puede dar en medio ácido o básico.

2.2.2.1. Hidrólisis ácida

En la hidrólisis en medio ácido, el éster reacciona con agua en medio ácido para formar un ácido débil y un alcohol.

Figura 2. Hidrólisis acida de un éster



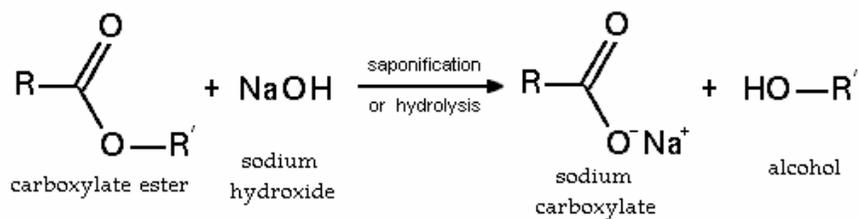
Fuente: Ref. 4

Según Wingrove el hidrógeno libre ataca al C del grupo carbonilo formando un carbocatión. Esto permite que el agua, levemente nucleofílica, reaccione con el compuesto dándose así una sustitución nucleofílica en la que se sustituye el grupo R' por un OH. (Ref. 3. Pág. 1105)

2.2.2.2. Hidrólisis alcalina

En la hidrólisis alcalina de los esteres, también conocida como saponificación, estos reaccionan con el hidróxido de sodio formando un carboxilato de sodio y un alcohol, como se ve en la figura siguiente.

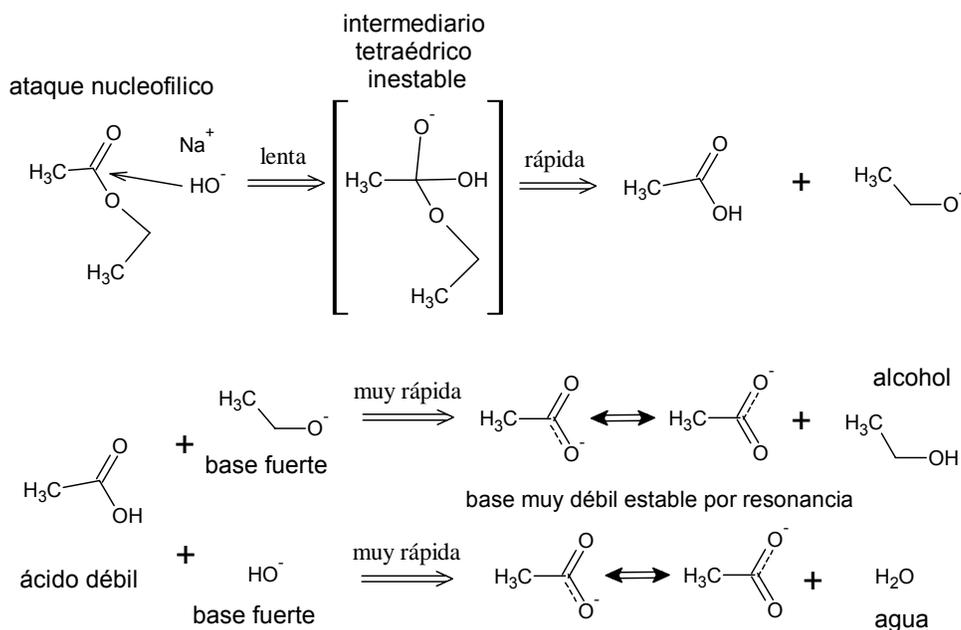
Figura 3. Hidrólisis alcalina de un éster



Fuente: ref.4

Según Wingrove, en la hidrólisis alcalina el OH⁻ al ser un nucleófilo fuerte ataca al carbono del grupo carbonilo, rompiendo el doble enlace y formando un anión intermediario que finalmente libera al grupo R' y se estabiliza por resonancia. Esto hace que la molécula del producto sea demasiado más estable que las de reactivos por lo que el equilibrio tiende a irse hacia el lado de los productos haciendo la reacción prácticamente irreversible. (ref. 3 Pág. 1105) En la figura 4 se propone un mecanismo de reacción para la hidrólisis alcalina del acetato de etilo según lo planteado por Wingrove.

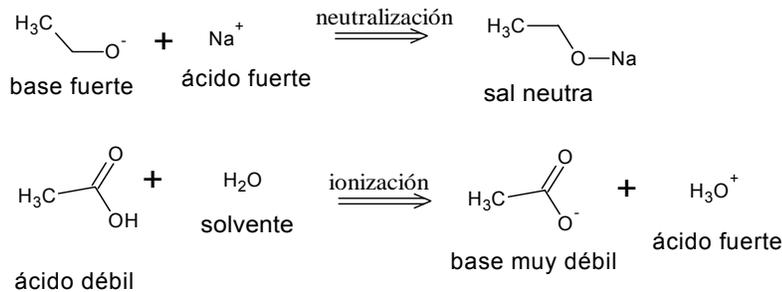
Figura 4. Mecanismo de reacción para la hidrólisis alcalina del acetato de etilo



Fuente: modelado con chemsketch

En la figura 5 se plantean las posibles reacciones secundarias que se podrían dar en base a la naturaleza ácido-base del sistema.

Figura 5. Reacciones secundarias para la hidrólisis alcalina del acetato de etilo



Fuente: modelado con chemsketch

2.3. Reactores Químicos

2.3.1. Balance general de masa

Para hacer un balance de masa en un reactor es necesario especificar las fronteras del sistema. En este caso se asumirá que el sistema está delimitado dentro de un espacio conocido como volumen V en el cual se encuentra la especie j . por lo tanto el balance de moles sería:

$$\text{Entrada} + \text{generación} - \text{salida} = \text{acumulación}$$

Si se desea determinar el balance de moles para un tiempo dado se tendría de forma análoga:

Velocidad de flujo de j hacia el sistema	+	velocidad de generación de j por reacción química dentro del sistema	-	Velocidad de flujo de j desde el sistema	=	Velocidad de acumulación de j dentro del sistema
--	---	--	---	--	---	--

Lo que se podría representar de la siguiente forma:

$$F_{jo} + G_j - F_j = \frac{dN_j}{dt}$$

Donde:

F_{jo} es la velocidad de flujo de j hacia el sistema

G_j es la velocidad de generación de j por reacción química dentro del sistema

F_j es la velocidad de flujo de j desde el sistema

N_j es el número de moles de la especie j

Al asumir que las variables temperatura, concentración de las especies y actividad catalítica (en algunos casos) se mantienen constantes en el espacio dentro del volumen del sistema la generación de productos será igual al producto de la velocidad de formación de la especie j (r_j) por el volumen V. Y si la velocidad de formación varía respecto a fracciones infinitesimales del volumen se puede plantear la velocidad de generación como:

$$G_j = \int_0^V r_j dV$$

Donde:

G_j es la velocidad de generación del producto

r_j es la velocidad de formación del producto

dV es una fracción infinitesimal del volumen

2.3.2. Reactores por lotes

Un reactor por lotes se diferencia de los demás tipos de reactores por no tener un flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras se lleva a cabo la reacción. Si además se tiene una mezcla homogénea en todo el

volumen se puede plantear el balance de moles en un reactor por lotes de la siguiente forma:

$$G_j = \frac{dN_j}{dt} = r_j V$$

Donde:

G_j es la velocidad de generación de la especie j

N_j son los moles de la especie j

r_j es la velocidad de formación de la especie j

V es el volumen

2.3.3. Conversión en reactores por lotes

Una de las ventajas de los reactores por lotes es que es posible obtener más producto mientras más tiempo permanezcan los reactivos en el reactor. En un reactor por lotes ya no se producen productos únicamente cuando el reactivo limitante se acaba o se ha llegado al equilibrio entre las especies. Para poder cuantificar el avance de las reacciones en los reactores se ha definido una variable conocida como conversión (X) que relaciona los moles de reactivo limitante que han reaccionado con los moles de reactivo limitante alimentados. Por lo tanto para un reactor dado el número de moles del reactivo A que quedan en el reactor después de una reacción con una conversión X es:

$$N_A = N_{A0}(1-X)$$

Donde:

N_A son los moles que quedan.

N_{A0} son los moles alimentados inicialmente al reactor

X es la conversión del reactivo limitante

2.4. Conductimetría

2.4.1. Definición

“La conductimetría es un método que se utiliza para medir la conductividad de una disolución, determinada por su carga iónica, o salina, de gran movilidad entre dos puntos de diferente potencial. La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica (en forma de electrones o iones) se mueve a través de un sistema.” (Ref. 4. Pág. 212) En otras palabras la conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte que se da por la difusión de los iones en una solución.

En soluciones de electrolitos son propiedades importantes la resistencia eléctrica, conductancia eléctrica (inverso de la resistencia eléctrica) además de la conductividad.

2.4.2. Conductividad electrolítica

Según la ley de ohm la resistencia eléctrica de un trozo material es igual a la diferencia de potencial dividida entre la corriente eléctrica y se refiere a la resistencia que opone el trozo de material al flujo de electrones a través de si. El recíproco de la resistencia es la conductancia eléctrica cuya unidad es el siemens (S) en el sistema internacional. Se debe de tomar en cuenta que esta variable esta definida en función del área transversal por la que se da el flujo de electrones, la longitud del material que se atraviesa y una constante de proporcionalidad (conocida como conductividad) de la siguiente forma:

$$\text{Conductancia} = k * \frac{A}{l}$$

Donde:

k es la conductividad

A es el área transversal

l es la longitud del material

Para estudios conductimétricos se utiliza la variable conductividad en vez de la conductancia y así se deja a un lado el efecto de las variables área y longitud. La conductividad se puede definir de mejor forma como la conductancia a través de un cubo unitario donde el área y la longitud son equivalentes a la unidad en cada variable.

En el caso particular donde se trabaja con soluciones electrolíticas la conductividad se conoce como conductividad electrolítica cuya unidad en el SI es siemens partido metro, sin embargo por razones prácticas se suele utilizar la unidad siemens partido centímetro (S/cm).

La conductividad electrolítica se puede ver afectada por dos factores principalmente: La concentración de la solución y el carácter (débil o fuerte) del electrolito en sí. Par cuantificar el efecto de la concentración se definió una nueva variable conocida como conductividad molar (Λ). Esta variable está definida como la conductividad eléctrica dividida entre la concentración. Es decir:

$$\Lambda = \frac{k}{c}$$

Donde:

Λ es la conductividad molar

k es la conductividad electrolítica

c es la concentración de la solución electrolítica

La importancia de la conductividad molar radica en que permite obtener la conductividad de los iones de 1 mol de una sustancia dada. Es interesante

que en todos los casos se dé un descenso de la conductividad molar conforme la concentración aumenta. Sin embargo es posible clasificar dos tipos de comportamiento relacionados finalmente con el efecto del carácter del electrolito en si.

2.4.2.1. Electrolitos débiles

Los electrolitos débiles suelen producir menos iones por su disociación parcial respecto a los electrolitos fuertes. Es por eso que presentan un descenso más pronunciado de la conductividad molar al aumentar la concentración respecto a los electrolitos fuertes. Debe de tomarse en cuenta que en este caso el grado de disociación afecta considerablemente la conductividad molar.

2.4.2.2. Electrolitos fuertes

Es importante hacer notar que para los electrolitos fuertes existe un sinfín de teorías que pretenden explicar su comportamiento. A continuación se presenta la teoría que se considera la más significativa para este estudio.

Los electrolitos fuertes se disocian por completo, por lo que su conductividad molar tiende a ser casi constante a diferentes concentraciones. Si se baja la concentración hasta tener una dilución infinita se obtiene un valor de conductividad molar conocido como conductividad molar a dilución infinita (Λ°)

la cual se puede determinar teóricamente a partir de la ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones. Esta ley postula que “cada ión efectúa su propia contribución a la conductividad molar sin importar la naturaleza del otro ión con el cual esta asociado”. ref. 2 Pág. 277 Por lo que se puede determinar la conductividad molar a dilución infinita teórica a partir de las conductividades iónicas de cada ión. Es decir:

$$\Lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$$

Donde:

Λ° es la conductividad molar a dilución infinita

λ°_{+} es la conductividad iónica del catión

λ°_{-} es la conductividad iónica del anión

Los valores de las conductividades iónicas o conductividades iónicas molares (como también se les conoce) no son mas que las conductividades molares a dilución infinita para un ión específico determinadas a partir de la ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones. Estos valores se pueden obtener a partir de tablas teóricas como la que se presenta a continuación.

**Tabla I. Conductividades iónicas molares en agua a 25°C
(a dilución infinita)**

Catión	λ°_{+} (S cm ² /mol)	Anión	λ°_{-} (S cm ² /mol)
H+	349.8	OH-	198.6
Na+	50.1	Cl-	76.4
K+	73.5	Br-	78.1
Rb+	77.8	I-	76.8
Cs+	77.2	CH ₃ COO-	40.9

Fuente: Ref. 2 Pág.284

2.5. Obtención y análisis de datos de velocidad

Existen diferentes formas de clasificar la obtención de datos, dependiendo del uso y de la razón por la que se busca obtener los datos. En este caso se clasifican en la obtención por métodos químicos y físicos. Esto se debe principalmente en las ventajas y desventajas que presenta cada uno al momento de obtener los datos.

Respecto al análisis de datos se presenta los dos métodos típicos utilizados generalmente para el análisis de datos en reactores por lotes según S. Fogler.

2.5.1. Obtención de datos por métodos químicos

Los métodos químicos para la obtención de datos se caracterizan por someter una alícuota de la muestra a analizar a un proceso químico que permita determinar directamente la variable en estudio. Un ejemplo sería la toma de una alícuota en una reacción en la que desaparece una base para luego titularla y obtener así la concentración de base en un tiempo dado. La ventaja de este método es que se obtiene directamente a través del análisis de la alícuota un valor numérico de la variable en estudio. La principal desventaja es que se deben de sacar alícuotas, lo que en el caso del estudio de las reacciones químicas es perjudicial ya que al sacar una alícuota de la reacción se puede afectar el equilibrio termodinámico de la misma, lo que obligaría a reproducir el mismo experimento para obtener alícuotas a diferentes tiempos, lo que es factible únicamente a micro escala ya que a macro escala los costos harían prohibitivo el método.

2.5.2. Obtención de datos por métodos físicos

Los métodos físicos para la obtención de datos se caracterizan por medir una variable física del sistema que de alguna forma se correlaciona con la variable que se desea medir. Un ejemplo sería para la reacción en la que desaparece la base en la que se mide la variación de la conductividad del sistema con un conductímetro. Previamente se correlacionó la conductividad con la concentración de la base. La ventaja de este método es que no se necesitan sacar alícuotas sino solo introducir el sensor del aparato en el sistema. En el caso del estudio de reacciones químicas esto significa que en un mismo sistema se pueden determinar las concentraciones a diferentes tiempos sin tener que interrumpir la reacción o afectarla por variables externas. La principal desventaja es que se necesitan aparatos costosos que midan las variables físicas. Dependiendo de la variable y el rango de medición necesario estos equipos pueden llegar a ser muy costosos.

2.5.3. Análisis de datos

Cuando se quiere determinar los parámetros de la ley de velocidad en reacciones homogéneas se utilizan generalmente reactores por lotes y se miden la variación de la concentración respecto al tiempo. Los métodos para el análisis de datos que se utilizan en este caso son el método integral o método diferencial, que se describen a continuación. Estos métodos son válidos para los reactores por lotes porque en parte de su procedimiento se asume que el balance de masa es como en un reactor por lotes.

2.5.3.1. Método diferencial

Este método es válido cuando las condiciones de la reacción son de tal forma que la velocidad de la reacción es función de la concentración de un solo reactivo. Lo que se hace es básicamente determinar el orden de reacción α y la constante de velocidad específica k diferenciando numéricamente los datos de concentración contra tiempo. (Si en dado caso la velocidad de la reacción depende de más de un reactivo es posible utilizar el método de exceso junto al método diferencial para determinar los órdenes parciales de la reacción.)

Al combinar el balance de moles en un reactor por lotes a volumen constante con la ley de velocidad se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^\alpha$$

Con el fin de linealizar el modelo se aplica logaritmos naturales a la ecuación de tal forma que el modelo quede como el de una recta:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A$$

Donde:

$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ se representa en la ordenada

$\ln C_A$ se representa en la abcisa

$\ln k_A$ es el intercepto y da el valor de la constante cinética

α es la pendiente de la recta y da el valor del orden

La ventaja de este método radica en que se obtiene el valor del orden de reacción de manera rápida y precisa. La principal desventaja es que da un valor para la constante cinética poco confiable.

2.5.3.2. Método integral

El método integral es básicamente un procedimiento de ensayo y error para determinar el orden de reacción. Se debe de asumir un orden de reacción y luego integrar la ecuación utilizada en un sistema por lotes. Si el modelo queda lineal es porque se asumió el orden correcto. Se recomienda utilizar este método cuando ya se determinó el valor del orden de reacción y se busca determinar la constante de velocidad de reacción específica (constante cinética) a diferentes temperaturas y la energía de activación.

A continuación se presenta una tabla con las ecuaciones a aplicar, según el orden de reacción que se quiera asumir:

Tabla II. Ecuaciones para determinar la cinética de reacción según el orden asumido por el método integral

Orden	Ecuación integrada
0	$C_A = C_{A0} - k t$
1	$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k t$
2	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$

Fuente: Ref. 1 Pág. 236-237

Donde:

C_A es la concentración del compuesto A en un tiempo dado

C_{A0} es la concentración inicial del compuesto A

t es el tiempo

k es la velocidad específica de reacción

La ventaja de este método radica en que el dato de la velocidad específica de reacción es bastante confiable. La principal desventaja es que no es posible determinar órdenes no enteros a través de este método, sin tomar en cuenta lo engorroso del ensayo y error.

3. METODOLOGÍA

3.1 Recursos

3.1.1 Localización

La parte experimental de la investigación se llevará a cabo en la Universidad de San Carlos de Guatemala, en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Escuela de Ingeniería Química.

3.1.2 Recursos humanos

Investigador: Br. Zaid Jacobo Lou Díaz

Asesor: Dr. Ing. Qco. Adolfo Gramajo

3.1.3 Recursos materiales

3.1.3.1. Reactivos

- Acetato de etilo
- Hidróxido de sodio
- Agua

3.1.3.2. Equipo y cristalería

- Reactor Marca New Brunswick Scientific Co. Inc
 Modelo bioflo C3

- Balanza analítica Marca Sartorius
 Modelo BP3S
 Máxima capacidad: 150 g
 Mínimo valor de medición: 1.0 mg
 Voltaje: 8-14.5v

- Conductímetro marca Hanna Instruments
 Modelo HI 9813
 Rango: 0.00-4.00 mS/cm
 Resolución: 0.01
 Desviación típica: +/- 2%
 Dimensiones: 185 x 82 x 45 mm
 Peso: 520 g

- Balones aforados Pirex de 250 ml y 335 ml
- Bureta de 25ml
- Probeta de 50 ml y 250 ml
- Pipetas aforadas de 1ml, 25 ml
- Espátulas de acero inoxidable
- Pizetas de polietileno de 500ml
- Soportes universales
- Pinzas metálicas para buretas
- Beakers tipo pirex de 25, 50, 100 y 250 ml
- Termómetro de alcohol

3.1.3.3. Material de escritorio

- Papelería y útiles de oficina
- Computadora
- Hardware: Impresora, CD's, memoria USB
- Software: Microsoft Word, Microsoft Excel, Microsoft Visio, Polymath 5, ACDLabs/Chemsketch 10, Macromedia Flash MX, Autocad 2007, Adobe Photoshop CS2.

3.2 Metodología experimental

Se prepararon las soluciones de hidróxido de sodio y acetato de etilo en sus respectivos balones.

Se calibró el conductímetro con una solución patrón Hanna certificada, para el rango de operación.

Se estandarizó la solución de hidróxido de sodio con una solución patrón certificada de ácido clorhídrico.

De la solución de hidróxido de sodio se tomó una muestra a la cual se le midió conductividad y por dilución se hizo la curva de calibración. (Tabla VIII Apéndice 2)

Se hizo reaccionar la solución de hidróxido de sodio con la solución de acetato de etilo en el reactor adiabático con agitación constante y temperatura

controlada mientras se le medía la conductividad a través del tiempo.
(Apéndice 1)

Se trabajaron cuatro corridas a tres temperaturas distintas para hacer un total de doce corridas. Para cada corrida se determinó el orden de reacción y la constante específica de velocidad. A partir de los datos obtenidos de todas las corridas se determinó un modelo para la energía de activación.

3.2.1 Procedimiento experimental

3.2.1.1. Preparación de soluciones para el reactor

- 1) Se calentó agua a la temperatura de trabajo.
- 2) Se preparó una solución de hidróxido de sodio 0.032 M de 335 ml.
- 3) Se preparó una solución de acetato de sodio 0.032 M de 250 ml.

3.2.1.2. Calibración del conductímetro

- 1) Se colocó 50 ml de solución patrón en un beacker.
- 2) Se le midió la temperatura con un termómetro de alcohol.
- 3) Se ajustó la conductividad según la referida por el patrón a esa temperatura.

3.2.1.3. Estandarización de la solución de NaOH

- 1) Se preparó 1 litro de solución primaria de HCl 0.1 M a partir de una ampolla sellada marca Hanna certificada para la preparación de soluciones primarias.
- 2) Se tituló la solución de hidróxido de sodio 0.032 M con la solución primaria de ácido clorhídrico 0.1 M para determinar su concentración real.

3.2.1.4. Curva de calibración (figura 8 Apéndice 2)

- 1) De la solución de hidróxido de sodio 0.032 M se tomó una alícuota de 25 ml que se aforó con agua a 50 ml en un beacker de 100ml.
- 2) Se le midió la conductividad con el conductímetro calibrado.
- 3) Se diluyó la concentración a la mitad tres veces mas agregando agua.
- 4) Se le midió la conductividad a cada dilución.
- 5) Se generó un modelo matemático lineal que relaciona conductividad contra concentración.

3.2.1.5. Calibración del termopar (figura 7 Apéndice 2)

- 1) Se verificó que el reactor estuviera desconectado y todos los interruptores apagados.
- 2) Se desmontó el vaso del reactor y se lavó cuidadosamente, incluyendo el agitador magnético.
- 3) Ya seco se montó el vaso con el agitador en el reactor y se le colocó el tapón de hule con los accesorios. Se selló con la tapadera cerámica de

rosca. y se ajustó el seguro metálico adecuadamente al vidrio para evitar que el vaso quedara flojo.

- 4) Se conectó un medidor de voltaje al termopar.
- 5) Se colocó el termostato en el agujero del extremo del tapón de hule. (No se conectó el termostato al tomacorriente para evitar que este explotara).
- 6) Se colocó el termopar en su sitio en el tapón de hule y se colocó un embudo en el único agujero del tapón.
- 7) Se conectó el tomacorriente del reactor al enchufe.
- 8) Se llenó el reactor con 500ml de agua destilada.
- 9) Se colocó un tapón de corcho con un termómetro de alcohol en el agujero donde estaba el embudo.
- 10) Se encendió el reactor y se graduó la agitación a 500 RPM.
- 11) Se conectó el termostato al enchufe respectivo en el equipo.
- 12) Se tomaron datos de voltaje y temperatura.
- 13) Se fue ajustando el termostato para ir aumentando la temperatura paulatinamente.
- 14) Al llegar a una temperatura mayor de 42°C se apagó el equipo.
- 15) Se desmontó el equipo y se lavó.
- 16) Con los datos obtenidos se determinó un modelo matemático lineal que relaciona temperatura con el voltaje obtenido a través del termopar.

3.2.1.6. Uso del reactor (Apéndice 1)

- 1) Se verificó que el reactor estuviera desconectado y todos los interruptores apagados.
- 2) Se desmontó el vaso del reactor y se lavó cuidadosamente, incluyendo el agitador magnético.

- 3) Ya seco se montó el vaso con el agitador en el reactor y se le colocó el tapón de hule con los accesorios. Se selló con la tapadera cerámica de rosca. y se ajustó el seguro metálico adecuadamente al vidrio para evitar que el vaso quedara flojo.
- 4) Se conectó un medidor de voltaje al termopar.
- 5) Se colocó el termostato en el agujero del extremo del tapón de hule. (No se conectó el termostato al tomacorriente para evitar que este explotara).
- 6) Se colocó el termopar en su sitio en el tapón de hule y se colocó un embudo en el único agujero del tapón.
- 7) Se conectó el tomacorriente del reactor al enchufe.
- 8) Se alimentó la solución de acetato de etilo directamente del balón aforado.
- 9) Se alimentó desde una probeta de 250 ml la solución de hidróxido de sodio.
- 10) Se arrancó el cronómetro.
- 11) Se retiró el embudo y se insertó el electrodo en el mismo agujero.
- 12) Se encendió el conductímetro.
- 13) Se encendió el reactor y se graduó la agitación a 500 RPM.
- 14) Se conectó el termostato al enchufe respectivo en el equipo.
- 15) A los 30 segundos se tomó el primer dato.
- 16) Se tomaron datos de tiempo, conductividad y voltaje por una hora según la frecuencia deseada.
- 17) Se ajustó el termostato para mantener controlada la temperatura.
- 18) Al cumplirse 60 minutos se apagó el reactor y se desconectó.
- 19) Se desmontó el equipo y se lavó.
- 20) Se repitió el procedimiento 4 veces a 20°C, 30°C y 40°C respectivamente para hacer un total de 12 corridas.

4. RESULTADOS

4.1. Orden de reacción

A partir de los datos obtenidos por el método diferencial se obtuvo un valor promedio para el orden de reacción.

El valor promedio obtenido es **n = 2.24**

con una desviación media de: **0.26**

con una desviación porcentual de: **11.55 %**

expresado en un rango como: **1.98 < n < 2.5**

4.2. Velocidad específica de reacción

A partir del factor de frecuencia y la energía de activación calculados a partir de los datos obtenidos en el experimento a diferentes temperaturas se obtuvo el siguiente modelo para la velocidad específica de reacción:

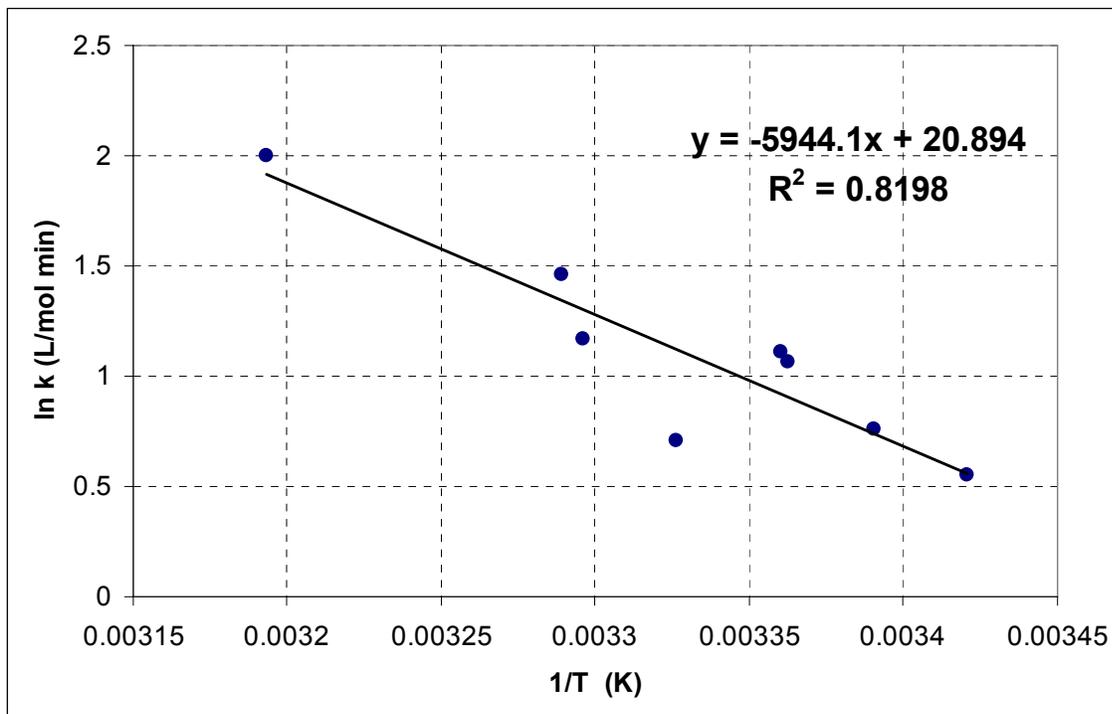
$$k = 1.18617 \cdot 10^9 e^{-5944.1/T} \text{ [L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}]$$

4.3. Energía de activación

$$E_a = 49.4192474 \text{ kJ / mol}$$

Obtenido a partir del modelo linealizado de la ecuación de Arrhenius que se presenta a continuación:

Figura 6. Modelo de la ecuación de Arrhenius linealizada obtenido a partir de los valores de la constante específica de velocidad de reacción a diferentes temperaturas



5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Poner en funcionamiento un equipo en desuso por más de diez años no fue tarea fácil. El principal problema fue el sistema de control de temperatura del cual lo único que funcionaba bien era el termopar. Había que hallar alguna forma de calentar y mantener la temperatura dentro del reactor tomando en cuenta que el regulador (reóstato) del equipo ya no funcionaba. Se probaron diferentes opciones que fueran económicas. Primero se utilizó un sistema completamente externo. En este el sistema se calentaba con la resistencia de un cautín y se controlaba el suministro de calor a través de un reóstato que variaba el voltaje suministrado a la resistencia. La temperatura se monitoreaba con un termómetro de mercurio. A medida que se fue conociendo mejor el equipo y después de varias pruebas con diferentes tipos de resistencias se llegó al sistema actual que compensa todas las fallas con los equipos auxiliares externos mínimos.

Como elemento calentador se utiliza el termostato de una pecera. Este no solo suministra calor sino que además permite mantener la temperatura constante. Esto se debe a que el termostato tiene integrado un sistema de control de temperatura ajustable bastante sencillo pero efectivo. Se adaptó la espiga del termostato para poder conectarla al suministro de energía para calentamiento que hay en el equipo. Finalmente se hizo una conexión del termopar a un multímetro externo lo que permite monitorear la temperatura a partir del voltaje a través de una curva de correlación.

Todas las mejoras que se hicieron, sin tomar en cuenta las pruebas fallidas, tuvieron un costo de Q265.00. Tomando en cuenta que un equipo nuevo cuesta miles de quetzales el costo es insignificante.

La hidrólisis alcalina del acetato de etilo es una reacción típica de estudio en el tema de la cinética química. Desde finales del siglo XIX Robert Warder pudo determinar su orden de reacción y años más tarde la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la temperatura. Estos estudios fueron contemporáneos a los de Svante Arrhenius y la aparición de la ecuación de Arrhenius que muestra la dependencia de la velocidad específica de reacción respecto a la temperatura.

A partir de esa época y con el despegue de la Era Industrial la reacción ha sido estudiada por un sinnúmero de científicos cuyas técnicas de trabajo han ido evolucionando a lo largo de más de cien años. A diferencia de estudios anteriores hechos en la Universidad de San Carlos de Guatemala, en este caso se utilizó la tecnología más avanzada disponible con un bajo presupuesto.

Esto permitió determinar los beneficios de la técnica conductimétrica así como sus limitantes en el caso del estudio de cinética química de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo.

Se obtuvo un orden de reacción de 2.24 con una desviación media de 0.26. Al analizar el orden de reacción experimental calculado se observa que el error porcentual respecto al dato teórico es del 12.5%. Además el dato teórico se encuentra dentro del rango de incerteza permitido por la desviación media. Por estas dos causas se considera que el método utilizado para calcular el orden de reacción es exacto. Al convertir la desviación promedio en desviación porcentual se obtiene un valor de 11.55%. Esto permite determinar que el método es además preciso.

Al comparar este dato con el obtenido por Zelada (ref. 8) ($n= 2.055$) se observa una desviación porcentual más baja aún que la calculada respecto al dato teórico real (8.25%). Además el dato obtenido por Zelada también está dentro del rango de incerteza permitido por la desviación promedio. Por lo que se considera que el orden de reacción experimental es exacto respecto al dato obtenido por Zelada en un reactor tubular.

Para determinar que datos eran descartables por su incongruencia respecto al resto de datos se utilizó la prueba Q de Dixon. Esta prueba fue aplicada tanto a los valores del orden de reacción como a los de la velocidad específica de reacción. Al analizar los valores obtenidos para la velocidad específica de reacción se dividieron los datos en tres grupos según a la temperatura a la que habían sido trabajados. A cada grupo de datos (incluido el de los órdenes de reacción) se le determinó además su curva de distribución normal para antes y después del descarte de datos. Esto permitió apreciar claramente el efecto de los datos más dispersos en la media y la desviación de cada grupo complementando la prueba Q de Dixon.

En la figura 9 y 10 se aprecian las dos diferentes curvas de distribución normal antes y después del descarte de datos para el orden de reacción. A partir de este descarte la desviación estándar disminuyó de 1.62 a 0.38 y la media pasó de 3.15 a 2.24 como se puede ver en la tabla XVII.

En las figuras 11 a 13 se observan las curvas de distribución antes y después del descarte de datos para la velocidad específica de reacción a 20, 30 y 40 °C. Exceptuando la figura 12 se puede apreciar en las figuras como cambia notablemente la desviación estándar de las muestras al aplicar la prueba Q de Dixon. La variación más significativa se aprecia en la figura 13 que pasó de una

desviación estándar de 1.61 a 0.08 y de una desviación porcentual de 24.21 a 1.41 como se aprecia en la tabla XXV.

A partir de los datos obtenidos para la velocidad específica de reacción se calculó la energía de activación. La energía de activación no es más que la relación entre la velocidad específica de reacción y la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius.

Es muy difícil encontrar datos teóricos puntuales para la energía de activación estudiada. Sin embargo se encontraron diferentes referencias teóricas para la velocidad específica de reacción de datos puntuales a diferentes temperaturas. Esto permitió calcular a partir de la ecuación de Arrhenius la energía de activación para cada referencia. Para apreciar mejor la variabilidad entre los diferentes datos teóricos, se graficaron los modelos linealizados de Arrhenius de todas las referencias junto al modelo obtenido experimentalmente. Las pendientes de las rectas representan el cociente de la energía de activación y la constante de los gases ideales. Esto se aprecia en la figura 14.

Para apreciar la diferencia entre las energías de activación referidas por los diferentes autores se hizo un diagrama barras (figura 15) en el que se aprecia cualitativamente que el valor experimental se encuentra cerca de la mayoría de valores teóricos.

Para determinar la exactitud de la energía de activación experimental se calculó un porcentaje de error respecto a cada referencia. En la tabla XXVII se aprecia que el error más bajo (2.18 %) se da respecto a los datos propuestos por una práctica hecha bajo la supervisión del Ing. Roque Masciarelli en la Universidad de Rosario en Argentina. (ref. 14)

Así mismo se obtiene un porcentaje de error aceptable (6.11%) respecto al valor proporcionado por el profesor Robert Warder PhD (ref.11) quien fue el primero en hacer estudios cinéticos de la reacción en estudio.

Un error un poco más alto (8.55%) es el que se refiere a los valores determinados por J.M. Smith (ref. 5) autor del libro Ingeniería de la Cinética Química. Cabe mencionar que la referencia de Smith junto con la de la Universidad Rosario fueron los únicos que propusieron ecuaciones y no datos puntuales.

Con un porcentaje más alto de error (16.99%) está la referencia respecto a los datos proporcionados por el profesor Peter Keusch PhD de la Universidad de Regensburg Alemania. Cabe mencionar que en este caso el monitoreo también se hizo por conductimetría con la única diferencia que los datos ingresaron automáticamente del conductímetro al computador.

Finalmente el error más alto (126.5%) se da respecto a los valores propuestos por una práctica encontrada en el portal de Internet “el rincón del vago”. En este trabajo no se identifica ni el autor ni el establecimiento educativo donde se determinaron los valores lo que hace ver lo poco confiable de la referencia.

En conclusión el valor obtenido para la energía de activación es exacto respecto a las referencias encontradas. Es imposible determinar la precisión en este valor ya que solo se calculó un valor para la energía de activación.

Para determinar los errores al calcular la velocidad específica de reacción se comparó el valor calculado a 25°C a partir del modelo de Arrhenius (ver la sección resultados) con los valores de la velocidad específica de reacción a la misma temperatura de las diferentes referencias. En este caso los errores fueron bastante altos.

En la tabla XXVIII se puede apreciar que el error más bajo se da con la referencia respecto a Warder (ref.6) (59.4%). Un poco mas arriba está la referencia de la Universidad de Rosario (ref.14) (61.81%). Le sigue la referencia de Zelada (ref.8) (71.94%), la referencia de la Universidad de Regensburg (ref.10) (72.58%) y finalmente se encuentra la de Smith (ref.5) (97.96%). No tiene sentido determinar la precisión de los datos ya que solo se modeló una ecuación para determinar la velocidad específica de reacción. Bajo el criterio del análisis de error el método no es exacto para determinar la velocidad específica de reacción.

Para determinar las posibles razones de este error tan alto es necesario analizar la ecuación a partir de la cual se generan los datos. La ecuación mediante la cual se determina la velocidad específica de reacción (ecuación de Arrhenius) depende de tres parámetros: temperatura, energía de activación y factor preexponencial o factor de frecuencia.

La temperatura es un parámetro que se mide directamente al momento de realizar el experimento por lo que se asume que el error no es significativo. Respecto al valor de la energía de activación se determinó que el dato es exacto. Respecto al factor de frecuencia, este se determinó a partir del modelo linealizado de la ecuación de Arrhenius que sirvió para determinar la energía de activación. Este valor se comparó con el valor teórico determinado a partir de la teoría de colisiones (ref. 3). Se obtuvo para este caso un error del 100%. Por lo

tanto se concluye que el método no es exacto para determinar el factor de frecuencia. Además el factor de frecuencia es la causa del error obtenido en la determinación de la velocidad específica de reacción.

La forma en que se realizó este experimento permitió además analizar el efecto del intervalo de tiempo durante el cual se monitorea la reacción. Para esto se analizaron los coeficientes de correlación para cada corrida en los intervalos de 15, 30 y 60 minutos para la determinación del orden de reacción y en la determinación de la velocidad específica de reacción respectivamente. Esto se hizo aprovechando que en ambos casos los modelos deberían ser lineales. (La determinación del orden de reacción se hizo por el método diferencial y la determinación de la velocidad específica se hizo por el método integral).

En ambos casos la mejor correlación se dio en el intervalo de 15 minutos. Para el orden de reacción en promedio la correlación fue 0.93 y para la velocidad específica de reacción la correlación fue en promedio 0.96. Mientras que en el intervalo de 60 minutos la correlación fue en promedio de 0.80 para la velocidad específica de reacción y de 0.4 para el orden de reacción. Esto demuestra que a medida que el intervalo se hacía más grande la correlación fue disminuyendo lo que significa que los valores se fueron desviando cada vez más del comportamiento lineal.

Esto se debe principalmente al efecto de la formación del producto acetato de sodio. Tomando en cuenta que la conductividad del mismo es muy baja respecto a la conductividad del hidróxido de sodio se consideraría despreciable su efecto. Sin embargo al avanzar la reacción se forma cada vez mayor cantidad de acetato mientras que la concentración de hidróxido de sodio disminuye hasta hacerse casi cero. Esto se aprecia al ver la figura 16 que

muestra el comportamiento esperado de la conductividad de la solución reactante (K total), la conductividad teórica del acetato de sodio (K acetato) y la conductividad del hidróxido de sodio (K NaOH) respecto al tiempo calculado con la velocidad específica determinada en el experimento a 25°C.

Una forma de corregir este efecto sería calculando la conductividad teórica que debería tener el acetato de sodio a las condiciones de temperatura del experimento (con el valor de la constante cinética obtenida en el experimento) y restárselo a la conductividad real obtenida lo que daría como resultado una curva de conductividad respecto al tiempo corregida. Se propone para este método el nombre de “método de conductividad experimental corregida”.

Al probar el método de conductividad experimental corregida en los datos de la corrida 2 y trabajando a partir de la conductividad corregida se obtuvo la figura 17. Para determinar la verdadera efectividad de este método de corrección se debería de hacer un análisis mucho más profundo que podría ser tema de otro trabajo de graduación. Sin embargo inicialmente se podría decir que el método si funciona ya que en un intervalo de 60 minutos se obtiene una correlación similar a la obtenida inicialmente en el intervalo de 15 minutos.

Finalmente, cabe hacer referencia al apoyo virtual de este trabajo de graduación. En las figuras 28 a 30 se puede apreciar la gran similitud entre el simulador virtual creado con Macromedia Flash y el reactor con sus equipos auxiliares. El fin de este simulador no es más que enseñarle al estudiante como funciona el equipo sin estar este presente. De esta forma el estudiante se familiariza con el reactor y su trabajo con el mismo se facilita de sobremanera.

Además, para que el estudiante entienda mejor la reacción en estudio se creó una animación en tres dimensiones del mecanismo completo propuesto

por Wingrove. En la figura 35 se aprecia la pantalla de inicio de la animación en flash. La mayor parte de la pantalla es ocupada por la animación como tal. En este espacio se presentan los reactivos que van rotando e interactuando para formar los diferentes productos intermedios del mecanismo.

En la figura 35 se puede ver en la parte inferior cuatro botones que son accesos directos a cada paso del mecanismo de reacción. Además a lo largo del lado derecho hay cuatro botones redondos. El primero “inicio” hace que la animación empiece desde la presentación de los reactivos. El tercero “detener” hace que la reacción se detenga en el cuadro que se esté mostrando cuando se presione el botón. En otras palabras congela la imagen. El segundo botón “avance” reanuda el movimiento que fue detenido con el tercer botón. Por último el botón “crédito” muestra la figura 37 que acredita que la animación fue completamente creada a partir de cero por el autor del presente trabajo de graduación utilizando los programas Chems sketch de ACD Labs y .Flash Mx de Macromedia.

Es interesante ver además la figura 36 que es un ejemplo detallado de la forma en que se describe el movimiento con la animación. En este caso se muestra a detalle la secuencia de imágenes, en las que se descompone el intermediario tetraédrico en dos productos: etanolato y ácido acético. Es recomendable sin embargo ver la animación para comprender como se da este paso.

CONCLUSIONES

1. Se considera que el método utilizado para calcular el orden de reacción es exacto y preciso.
2. . El orden de reacción experimental de 2.24 es exacto, con respecto al dato obtenido por Zelada en un reactor tubular.
3. El valor obtenido para la energía de activación de 49.42 kJ/mol es exacto, respecto a las referencias encontradas.
4. El método experimental no es exacto para determinar el factor de frecuencia.
5. El método no es exacto para determinar la velocidad específica de reacción a 25°C debido al efecto del factor de frecuencia en la ecuación.
6. El intervalo óptimo de tiempo para monitorear el experimento es de 15 minutos.
7. Utilizar el método de conductividad experimental corregida podría ampliar el intervalo óptimo de tiempo para monitorear el experimento.

RECOMENDACIONES

1. Determinar los parámetros cinéticos de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo, mediante otra técnica que no sea la volumétrica ni la conductimétrica, con el fin de crear otra referencia experimental.
2. Determinar mediante otro estudio sí el “método de conductividad experimental corregida” es válido o no para descartar el efecto del acetato en la conductividad de la solución reactante.
3. Implementar mediante otro estudio la automatización de la técnica conductimétrica implementando una interfase directa del conductímetro a una computadora, con el objetivo de facilitar la toma de datos y el manejo de los mismos.
4. Implementar mediante otro estudio el uso de un reactor tipo tubular con el que se pueda monitorear reacciones por conductimetría y otros métodos indirectos.
5. Crear una base de datos con diferentes reacciones animadas en tres dimensiones por computadora.
6. Fomentar el uso de las tecnologías que estén a la mano como la generación de animaciones, para mejorar el aprendizaje de los estudiantes.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Arrhenius, Svante. **Zwitschrift für Physikalische Chemie** 4. s.l. s.e. 1884. 25pp.
2. Chang, Raymond. **Química**. 6ª ed. México: McGraw Hill, 1998. 1012pp.
3. Fogler, Scott. **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas**. 3ª ed. México: Editorial Prentice Hall, 2001. 968pp.
4. Laidler, Keith y John H. Meiser. **Fisicoquímica**. México: Editorial CECSA, 2002. 987pp.
5. Smith J.M. **Ingeniería de la Cinética Química**. México: Editorial CECSA, 1991. 774pp.
6. Warder R.B. "The speed of saponification of Ethyl Acetate" **American Chemical Journal**. (USA) (3): 25.1881.
7. Wingrove, Alan y Caret, Robert. **Química Orgánica**. México: Editorial Oxford University Press, 1999. 1115pp.
8. Zelada Sánchez, Walter Humberto Evaluación de un reactor tipo tubular de laboratorio para una reacción homogénea e irreversible de segundo orden (sistema acetato de etilo – hidróxido de sodio). trabajo de graduación Ing. Química Guatemala, universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 1988. 51pp.

Referencias Electrónicas

9. Enciclopedia Wikipedia. **Saponificación**. 8 de enero de 2007
www.es.wikipedia.org/wiki/saponificación

10. Instituto para la Química Orgánica, Universidad de Regensburg Alemania. **Reaktionskinetik Alkalische Hydrolyse Hydrolyse von Ethylacetat eine Reaktion zweiter Ordnung**. 15 enero de 2007
http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/index_e.html

11. Le Moyne College, New York USA: **selected classic papers from the history of chemistry**. 8 de enero de 2007
www.web.lemoyne.edu/giunta/papers.html

12. Royal Society of Chemistry. **Robust statistics: a method of coping with outliers**. 16 de mayo de 2007
http://www.rsc.org/images/brief6_tcm18-25948.pdf

13. Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencia y Tecnología Ingeniería de la Reacción Química, **Guía de Laboratorio**. 10 de enero de 2007
<http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/practicas/introduccion.htm>

14. Universidad Tecnológica Nacional de Argentina, Facultad Regional Rosario, Ingeniería de Las Reacciones. **Hidrólisis Alcalina del Acetato de Etilo en un Reactor Tubular Continuo**. 13 de enero de 2007
www.modeloingenieria.edu.ar/utnfrro/ingenieria_reacciones/tp/tp3.pdf

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Daniels F. y otros. **Experimental Physical Chemistry**. 6ª ed. Toronto: Editorial McGraw Hill, 1962. 68pp.
- 2 Fogler, Scott. **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas**. 3ª ed. México: Editorial Prentice Hall, 2001. 968pp.
- 3 Frost Arthur, Pearson Ralph. **Kinetics and Mechanisms**. 3ª ed. USA: John Wiley & Sons Inc, 1963 826pp.
- 4 Laidler, Keith y John Meiser. **Fisicoquímica**. México: Editorial CECSA, 2002. 987pp.
- 5 McCabe, John y otros. **Operaciones Básicas de Ingeniería Química**. (volumen II) España: Editorial Reverté, S. A., 1980. 432pp.
- 6 Maton. **La Química de la Materia**. s.l. Pearson Prentice Hall, 1994. 659pp.
- 7 **Merck Index**. Darmstadt: Editorial Merck KgaA, 1999-2000. 1432pp.
- 8 Perry, Robert. **Manual del Ingeniero Químico**. 7ª ed. México: Editorial McGraw-Hill, 2004. 3224pp.
- 9 Schmidt, Lanny. **The Engineering of Chemical Reactions**. London: Oxford University Press, 1998. 536pp.

- 10 Smith J.M. **Ingeniería de la Cinética Química**. México: Editorial CECSA, 1991. 774pp.
- 11 Wingrove, Alan y Caret, Robert. **Química Orgánica**. México: Editorial Oxford University Press, 1999. 1115pp.
- 12 Zelada Sánchez, Walter Humberto Evaluación de un reactor tipo tubular de laboratorio para una reacción homogénea e irreversible de segundo orden (sistema acetato de etilo – hidróxido de sodio). trabajo de graduación Ing. Química Guatemala, universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 1988. 51pp.

Referencias Electrónicas

- 13 Enciclopedia Wikipedia. **Saponificación**. 8 de enero de 2007
www.es.wikipedia.org/wiki/saponificación
- 14 Instituto para la Química Orgánica. Universidad de Regensburg Alemania
15 enero de 2007
http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/index_e.html .
- 15 Keusch, Peter. Demonstrations- und Praktikumsexperimente
Reaktionskinetik Alkalische Hydrolyse Hydrolyse von Ethylacetat eine Reaktion zweiter Ordnung 16 de enero de 2007
http://www.demochem.de/chembox_etac.htm
- 16 Keusch, Peter Demonstrations- und Praktikumsexperimente **Chemische Kinetik** 17 de enero de 2007 <http://www.demochem.de/Kinetik.htm>

- 17 Keusch, Peter Demonstrations und Praktikumsexperimente **Reaktionskinetik Alkalische Hydrolyse von Estern - Ester im Vergleich Messung: Leitfähigkeit.** 18 enero de 2007
http://www.demochem.de/cassy_est.htm
- 18 Le Moyne College, New York USA: **selected classic papers from the history of chemistry.** 8 de enero de 2007
www.web.lemoyne.edu/giunta/papers.html
- 19 Royal Society of Chemistry. **Robust statistics: a method of coping with outliers.** 16 de mayo de 2007
http://www.rsc.org/images/brief6_tcm18-25948.pdf
- 20 Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencia y Tecnología Ingeniería de la Reacción Química. **Guía de Laboratorio.** 10 de enero de 2007
<http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/practicas/introduccion.htm>
- 21 Universidad Tecnológica Nacional de Argentina, Facultad Regional Rosario, Ingeniería de Las Reacciones. **Hidrólisis Alcalina del Acetato de Etilo en un Reactor Tubular Continuo** 13 de enero de 2007
www.modeloingenieria.edu.ar/utnfrro/ingenieria_reacciones/tp/tp3.pdf

APÉNDICE 1

DATOS ORIGINALES

Tabla III. Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con 30 segundos de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada

tiempo min	corrida 1 ($\approx 20^{\circ}\text{C}$)		corrida 9 ($\approx 30^{\circ}\text{C}$)		corrida 10 ($\approx 40^{\circ}\text{C}$)	
	k mS/cm	termopar V	k mS/cm	Termopar V	k mS/cm	termopar V
0	3.44	2.85				
0.5	3.24	2.84	3.45	2.68	4.14	2.19
1	3.12	2.84	3.22	2.68	3.86	2.17
1.5	3.04	2.84			3.59	2.15
2	2.98	2.84	3.05	2.68	3.49	2.15
2.5	2.91	2.84	2.95	2.67	3.34	2.16
3	2.85	2.84	2.84	2.67	3.2	2.16
3.5	2.8	2.83	2.77	2.66	3.12	2.15
4	2.74	2.84	2.7	2.66	3.03	2.15
4.5	2.82	2.84	2.62	2.65	2.94	2.15
5	2.77	2.83	2.55	2.65	2.87	2.15
5.5	2.73	2.83	2.49	2.64	2.8	2.15
6	2.69	2.83	2.44	2.64	2.74	2.15
6.5	2.65	2.83	2.38	2.63	2.7	2.15
7	2.61	2.83	2.33	2.63	2.65	2.16
7.5	2.57	2.83	2.28	2.63	2.61	2.15
9	2.48	2.83	2.17	2.62	2.49	2.15
9.5	2.45	2.83	2.14	2.62	2.46	2.15
10	2.42	2.83	2.11	2.61	2.42	2.16
10.5	2.39	2.83	2.07	2.61	2.39	2.16
11	2.37	2.83	2.03	2.61	2.37	2.16
11.5	2.34	2.83	2	2.6	2.34	2.16
12	2.32	2.83	1.97	2.6	2.32	2.16
12.5	2.3	2.83	1.95	2.6	2.3	2.16
13	2.28	2.83	1.93	2.59	2.29	2.16
13.5	2.26	2.83	1.9	2.59		
14	2.24	2.83	1.87	2.59	2.25	2.17
14.5	2.22	2.83	1.86	2.59	2.23	2.17
15	2.2	2.83	1.84	2.58	2.22	2.17
15.5	2.18	2.83	1.83	2.58	2.2	2.17

sigue página 60...

... viene página 59

16	2.17	2.83	1.8	2.58	2.19	2.17
16.5	2.15	2.83	1.79	2.58	2.17	2.17
17	2.13	2.83	1.77	2.58	2.16	2.18
17.5	2.12	2.83	1.76	2.57	2.15	2.18
18	2.1	2.83	1.74	2.57	2.14	2.17
18.5	2.09	2.83	1.73	2.57	2.13	2.17
19	2.08	2.83	1.71	2.57	2.12	2.18
19.5	2.07	2.82	1.7	2.57	2.11	2.17
20	2.06	2.82	1.69	2.57	2.1	2.18
20.5	2.04	2.82	1.67	2.57	2.09	2.16
21	2.03	2.82	1.66	2.57	2.08	2.17
21.5	2.02	2.82	1.65	2.57	2.07	2.16
22	2.01	2.82	1.64	2.57	2.06	2.15
22.5	2.00	2.82	1.63	2.56	2.05	2.15
23	1.99	2.82	1.62	2.56	2.05	2.14
23.5	1.98	2.82	1.61	2.56	2.04	2.14
24	1.97	2.82	1.6	2.56	2.04	2.14
24.5	1.96	2.82	1.59	2.56	2.03	2.13
25	1.95	2.82	1.58	2.55	2.02	2.13
25.5	1.94	2.82	1.57	2.55	2.01	2.13
26	1.93	2.82	1.56	2.55	2.01	2.13
27	1.91	2.82	1.55	2.55	1.99	2.12
27.5	1.91	2.82	1.54	2.55	1.99	2.12
28	1.9	2.82	1.53	2.55	1.98	2.12
28.5	1.89	2.82	1.53	2.55	1.98	2.12
29	1.88	2.82	1.52	2.55	1.97	2.12
29.5	1.88	2.81	1.52	2.55	1.97	2.11
30	1.87	2.82	1.51	2.55	1.96	2.11
30.5	1.86	2.81	1.51	2.54	1.96	2.11
31	1.86	2.81	1.5	2.54	1.95	2.11
31.5	1.85	2.81	1.5	2.54	1.95	2.11
32	1.84	2.81	1.49	2.54	1.94	2.11
32.5	1.84	2.81	1.49	2.54	1.94	2.11
33	1.83	2.81	1.48	2.54	1.93	2.11
33.5	1.82	2.81	1.47	2.54	1.93	2.11
34	1.82	2.81	1.47	2.54	1.93	2.11
34.5	1.81	2.81	1.47	2.54	1.92	2.1
35	1.81	2.81	1.46	2.53	1.92	2.11
35.5	1.8	2.81	1.46	2.53	1.92	2.1
36	1.8	2.81	1.45	2.53	1.91	2.1
36.5	1.79	2.81	1.45	2.53	1.91	2.1
37	1.78	2.81	1.44	2.53	1.9	2.1
37.5	1.78	2.81	1.44	2.53	1.9	2.1

sigue página 61...

... viene página 60

38	1.78	2.81	1.44	2.53	1.9	2.1
38.5	1.77	2.81	1.43	2.53	1.9	2.1
39	1.77	2.81	1.43	2.53	1.89	2.1
39.5	1.76	2.81	1.43	2.53	1.89	2.1
40	1.76	2.80	1.43	2.53	1.89	2.1
40.5	1.75	2.80	1.42	2.53	1.88	2.1
41	1.75	2.80	1.42	2.53	1.88	2.09
41.5	1.74	2.80	1.41	2.53	1.88	2.09
42	1.74	2.80	1.41	2.53	1.88	2.09
42.5	1.73	2.80	1.41	2.53	1.87	2.09
43	1.73	2.80	1.41	2.53	1.87	2.09
43.5	1.73	2.80	1.4	2.53	1.87	2.09
44	1.72	2.80	1.4	2.53	1.87	2.09
44.5	1.72	2.80	1.4	2.52	1.86	2.09
45	1.72	2.80	1.39	2.52	1.86	2.09
45.5	1.71	2.80	1.39	2.52	1.86	2.09
46	1.71	2.80	1.39	2.53	1.86	2.09
46.5	1.7	2.80	1.39	2.53	1.86	2.09
47	1.7	2.80	1.39	2.53	1.85	2.09
47.5	1.7	2.80	1.38	2.52	1.85	2.09
48.5	1.69	2.80	1.38	2.53	1.85	2.09
49	1.69	2.79	1.38	2.52	1.85	2.09
49.5	1.68	2.80	1.38	2.52	1.85	2.09
50	1.68	2.79	1.38	2.52	1.84	2.09
50.5	1.68	2.79	1.38	2.52	1.84	2.09
51	1.67	2.79	1.38	2.52	1.84	2.09
51.5	1.67	2.79	1.37	2.52	1.84	2.09
52	1.67	2.79	1.37	2.52	1.84	2.09
52.5	1.66	2.79	1.37	2.52	1.84	2.09
53	1.66	2.79	1.37	2.52	1.83	2.09
53.5	1.66	2.79	1.37	2.52	1.83	2.09
54	1.66	2.79	1.37	2.52	1.83	2.09
54.5	1.65	2.79	1.37	2.52	1.83	2.09
55	1.65	2.79	1.36	2.52	1.83	2.09
55.5	1.65	2.79	1.36	2.52	1.83	2.09
56	1.65	2.79	1.36	2.52	1.82	2.09
56.5	1.64	2.79	1.36	2.52	1.82	2.09
57	1.64	2.79	1.36	2.52	1.82	2.09
57.5	1.64	2.79	1.36	2.53	1.82	2.09
58	1.64	2.79	1.35	2.53	1.82	2.09
58.5	1.63	2.79	1.35	2.52	1.82	2.09
59	1.63	2.79	1.35	2.52	1.82	2.09
59.5	1.63	2.79	1.35	2.52	1.81	2.08
60	1.63	2.79	1.35	2.52	1.81	2.09

Tabla IV. Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con 1 minuto de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada

tiempo min	corrida 2 ($\approx 20^{\circ}\text{C}$)		corrida 13 ($\approx 30^{\circ}\text{C}$)		corrida 11 ($\approx 40^{\circ}\text{C}$)	
	k mS/cm	termopar V	k mS/cm	termopar V	k mS/cm	Termopar V
0	3.90	2.76	3.50	2.47		
1	3.68	2.76	3.13	2.44	2.20	2.19
2	3.49	2.76	2.91	2.42	1.94	2.18
3	3.32	2.76	2.69	2.42	1.79	2.18
4	3.19	2.75	2.53	2.42	1.65	2.18
5	3.08	2.75	2.41	2.42	1.55	2.18
6	2.97	2.75	2.28	2.42	1.46	2.16
7	2.88	2.75	2.21	2.42	1.39	2.15
8	2.79	2.75	2.13	2.42	1.34	2.14
9	2.72	2.75	2.08	2.42	1.29	2.13
10	2.65	2.75	2.01	2.42	1.25	2.12
11	2.59	2.75	1.96	2.42	1.22	2.11
12	2.54	2.75	1.91	2.42	1.19	2.10
13	2.49	2.75	1.85	2.42	1.17	2.09
14	2.44	2.75	1.83	2.41	1.15	2.08
15	2.40	2.75	1.81	2.41	1.13	2.07
16	2.36	2.74	1.78	2.41	1.12	2.06
17	2.33	2.74	1.75	2.41	1.10	2.05
18	2.29	2.74	1.73	2.41	1.09	2.04
19	2.26	2.74	1.71	2.41	1.08	2.03
20	2.23	2.74	1.69	2.41	1.08	2.02
21	2.20	2.74	1.67	2.41	1.07	2.01
22	2.18	2.74	1.65	2.41	1.06	2.01
23	2.15	2.74	1.64	2.41	1.06	2.00
24	2.13	2.74	1.62	2.41	1.05	2.00
25	2.11	2.74	1.61	2.41	1.05	1.99
26	2.09	2.74	1.60	2.41	1.04	1.98
27	2.08	2.74	1.59	2.41	1.04	1.98
28	2.06	2.74	1.58	2.41	1.04	1.98
29	2.04	2.74	1.57	2.41	1.04	1.97
30	2.03	2.73	1.56	2.41	1.03	1.97
31	2.01	2.74	1.55	2.41	1.03	1.97
32	1.99	2.73	1.54	2.41	1.03	1.96
33	1.98	2.73	1.53	2.41	1.03	1.96
34	1.97	2.73	1.53	2.41	1.03	1.96
35	1.96	2.73	1.52	2.42	1.03	1.96
36	1.94	2.73	1.51	2.41	1.03	1.96

sigue página 63...

... viene página 62

37	1.93	2.73	1.51	2.41	1.03	1.96
38	1.92	2.73	1.50	2.41	1.03	1.95
39	1.91	2.73	1.50	2.41	1.02	1.95
40	1.90	2.73	1.49	2.41	1.02	1.95
41	1.89	2.73	1.49	2.41	1.02	1.95
42	1.88	2.72	1.48	2.42	1.02	1.95
43	1.87	2.72	1.48	2.42	1.02	1.95
44	1.86	2.72	1.47	2.42	1.02	1.95
45	1.86	2.72	1.47	2.42	1.02	1.95
47	1.84	2.72	1.46	2.42	1.02	1.95
48	1.83	2.72	1.46	2.42	1.02	1.95
49	1.82	2.72	1.46	2.42	1.02	1.95
50	1.82	2.72	1.45	2.42	1.02	1.95
51	1.81	2.72	1.44	2.42	1.02	1.95
52	1.80	2.72	1.44	2.42	1.02	1.95
53	1.80	2.71	1.44	2.42	1.02	1.95
54	1.79	2.71	1.44	2.42	1.02	1.95
55	1.79	2.71	1.43	2.42	1.02	1.95
56	1.78	2.71	1.43	2.42	1.02	1.95
57	1.77	2.71	1.43	2.42	1.02	1.95
58	1.77	2.71	1.43	2.42	1.02	1.95
59	1.76	2.71	1.43	2.42	1.02	1.95
60	1.76	2.70	1.42	2.42	1.02	1.95

Tabla V. Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con 2 minutos de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada

tiempo min	corrida 3 ($\approx 20^{\circ}\text{C}$)		corrida 6 ($\approx 30^{\circ}\text{C}$)		corrida 7 ($\approx 40^{\circ}\text{C}$)	
	k mS/cm	termopar V	k mS/cm	termopar V	K mS/cm	Termopar V
0	3.44	2.71	4.05	2.46	3.43	1.77
2	2.94	2.72	3.55	2.45	2.77	1.69
4	2.68	2.72	3.12	2.45	2.33	1.73
6	2.49	2.72	2.91	2.46	2.12	1.76
8	2.33	2.72	2.71	2.47	2.07	1.79
10	2.22	2.71	2.56	2.48	1.96	1.81
12	2.12	2.72	2.45	2.47	1.92	1.84
14	2.04	2.71	2.36	2.46	1.98	1.86
16	1.97	2.71	2.28	2.46	1.93	1.89
18	1.92	2.71	2.22	2.46	1.9	1.91

sigue página 64...

... viene página 63

20	1.87	2.71	2.16	2.45	1.89	1.94
22	1.82	2.7	2.12	2.44	1.85	1.96
24	1.78	2.71	2.08	2.44	1.85	1.98
26	1.75	2.7	2.05	2.44	1.83	1.99
28	1.72	2.7	2.02	2.44	1.82	2.01
30	1.69	2.7	1.99	2.44	1.81	2.03
32	1.66	2.7	1.97	2.43	1.8	2.05
34	1.64	2.69	1.95	2.44	1.79	2.06
36	1.62	2.69	1.93	2.44	1.78	2.08
38	1.6	2.69	1.91	2.43	1.77	2.1
40	1.59	2.69	1.9	2.43	1.77	2.11
42	1.57	2.69	1.89	2.43	1.76	2.12
44	1.56	2.69	1.88	2.43	1.77	2.13
46	1.54	2.68	1.86	2.44	1.77	2.14
48	1.53	2.68	1.85	2.44	1.77	2.14
50	1.52	2.68	1.84	2.44	1.76	2.14
52	1.5	2.68	1.84	2.44	1.77	2.15
54	1.5	2.68	1.83	2.44	1.76	2.15
56	1.48	2.68	1.82	2.44	1.76	2.16
58	1.48	2.67	1.81	2.44	1.76	2.16
60	1.47	2.67	1.81	2.44	1.76	2.16

Tabla VI. Conductividad de la solución y voltaje en el termopar para las corridas con 5 minutos de frecuencia en la toma de datos a la temperatura especificada.

tiempo min	corrida 4 ($\approx 20^{\circ}\text{C}$)		corrida 8 ($\approx 25^{\circ}\text{C}$)		corrida 12 ($\approx 40^{\circ}\text{C}$)	
	k mS/cm	termopar V	k mS/cm	termopar V	k mS/cm	Termopar V
0	3.26	2.91	1.68	2.83	3.35	2.09
5	2.71	2.92	1.18	2.80	2.38	2.00
10	2.39	2.92	0.96	2.80	1.94	2.00
15	2.20	2.92	0.83	2.79	1.76	2.00
20	2.06	2.93	0.75	2.79	1.69	2.00
25	1.97	2.92	0.70	2.79	1.63	2.00
30	1.90	2.92	0.67	2.78	1.60	2.00
35	1.84	2.93	0.65	2.77	1.57	2.00
40	1.79	2.93	0.64	2.77	1.55	2.00
45	1.76	2.93	0.63	2.76	1.54	2.00
50	1.72	2.92	0.62	2.76	1.52	2.00
55	1.70	2.93	0.62	2.75	1.51	2.00
60	1.68	2.92	0.61	2.75	1.51	2.002

APÉNDICE 2

DATOS CALCULADOS

Tabla VII. Datos para la curva de calibración temperatura -- voltaje para el termopar

Potencial	temperatura	Potencial	temperatura	Potencial	Temperatura2
V	°C	V	°C	V	°C
2.85	21	2.39	32	2.09	38
2.82	22	2.38	32	2.08	39
2.77	23	2.37	32	2.07	39
2.74	23	2.36	32	2.06	39
2.72	24	2.35	33	2.05	39
2.70	24	2.34	33	2.04	40
2.68	25	2.33	33	2.03	40
2.65	26	2.32	33	2.02	40
2.63	26	2.31	33	2.01	40
2.60	27	2.30	34	2.00	41
2.59	27	2.29	34		
2.58	27	2.28	34		
2.57	27	2.27	34		
2.56	28	2.26	35		
2.55	28	2.25	35		
2.54	28	2.24	35		
2.53	28	2.23	35		
2.52	28	2.22	35		
2.51	29	2.21	36		
2.50	29	2.20	36		
2.49	29	2.19	36		
2.48	29	2.18	36		
2.47	30	2.17	37		
2.46	30	2.16	37		
2.45	30	2.15	37		
2.44	30	2.14	37		
2.43	31	2.13	37		
2.42	31	2.12	38		
2.41	31	2.11	38		
2.40	31	2.10	38		

Figura 7. Curva de calibración temperatura-voltaje para el termopar a partir de los datos de la tabla VII

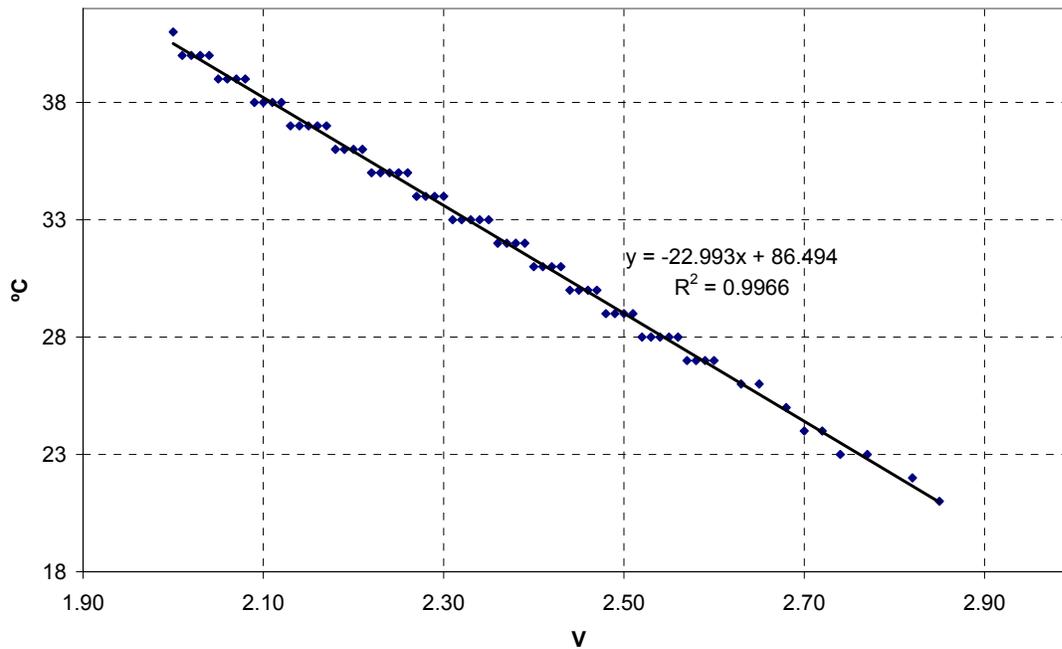


Tabla VIII. Calibración conductividad—concentración para la corrida 12

	[NaOH] MOL/L	volumen mL	k mS/cm
1	0.0172	50	3.85
2	0.0086	100	1.99
3	0.0043	200	1.03
4	0.0022	400	0.53
5	0.0011	800	0.27
6	0	0	0

Figura 8. Curva de calibración conductividad—concentración para la corrida 12 a partir de los datos de la tabla VIII

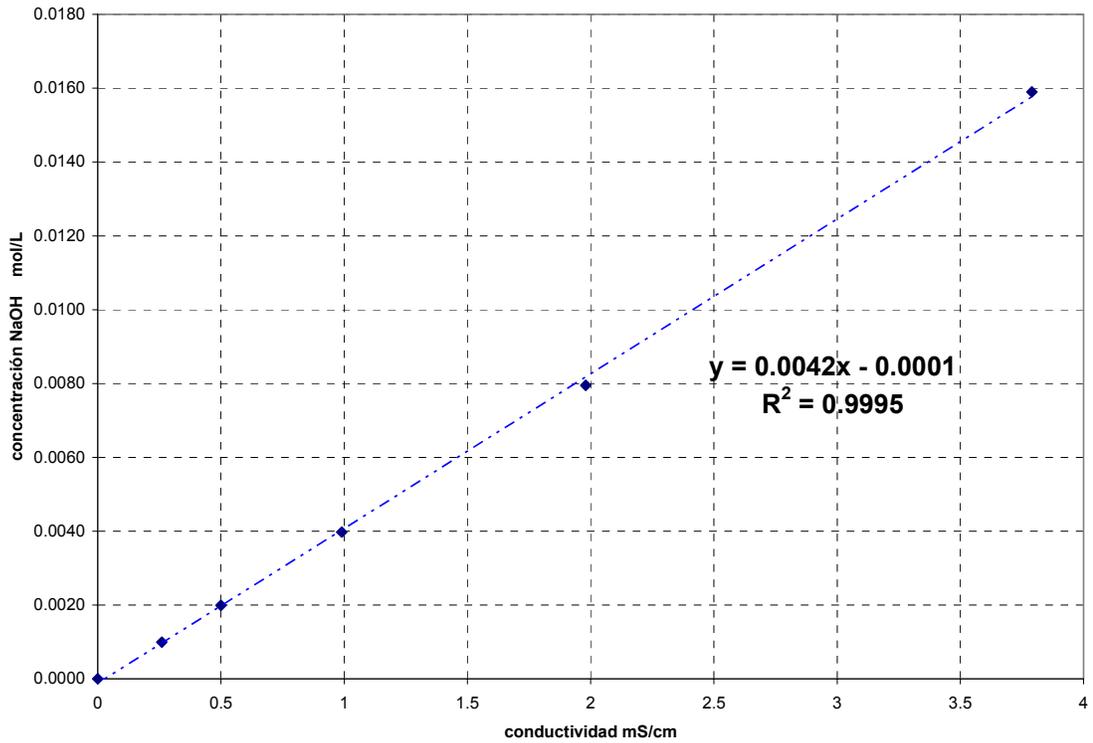


Tabla IX. Curvas de calibración conductividad - concentración para todas las corridas según un modelo lineal de la forma concentración = a1 * conductividad + a0

Corrida	a1	a0	Correlación
1	0.00467	-0.00010	0.9998
2	0.00405	-0.00055	0.9713
3	0.00440	-0.00010	0.9998
4	0.00574	-0.00007	0.9865
5	0.00390	-0.00008	0.9998
6	0.00346	-0.00028	0.9975
7	0.00554	0.00012	0.8357
8	0.00870	-0.00031	0.9996
9	0.00336	-0.00014	0.9994
10	0.00442	-0.00007	0.9997
11	0.00448	-0.00018	0.9996
12	0.00419	-0.00012	0.9995

Tabla X. Temperatura promedio para cada corrida

Corrida	temperatura °C	temperatura K
1	23.6	296.6
2	24.2	297.2
3	24.4	297.4
4	19.2	292.2
5	30.2	303.2
6	41.6	314.6
7	22.4	295.4
8	27.6	300.6
9	37.5	310.5
10	40.0	313.0
11	40.4	313.4
12	30.9	303.9

Tabla XI. Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de 30 segundos en la toma de datos

	corrida 1	corrida 9	corrida 10		corrida 1	corrida 9	corrida 10
tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]	tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]
Min	mol/L	mol/L	mol/L	min	mol/L	mol/L	mol/L
0	0.015446			19	0.009568	0.014572	0.006983
0.5	0.014734	0.029718	0.013772	19.5	0.009523	0.014485	0.006949
221	0.014199	0.027716	0.012831	20	0.009479	0.014398	0.006916
1.5	0.013843		0.011923	20.5	0.009390	0.014224	0.006882
2	0.013576	0.026236	0.011587	21	0.009345	0.014137	0.006848
2.5	0.013264	0.025366	0.011083	21.5	0.009300	0.014050	0.006815
3	0.012997	0.024408	0.010613	22	0.009256	0.013963	0.006781
3.5	0.012774	0.023799	0.010344	22.5	0.009211	0.013876	0.006748
4	0.012507	0.023190	0.010041	23	0.009167	0.013789	0.006748
4.5	0.012863	0.022493	0.009739	23.5	0.009122	0.013702	0.006714
5	0.012641	0.021884	0.009504	24	0.009078	0.013615	0.006714
5.5	0.012462	0.021362	0.009268	24.5	0.009033	0.013528	0.006680
6	0.012284	0.020926	0.009067	25	0.008989	0.013441	0.006647
6.5	0.012106	0.020404	0.008932	25.5	0.008944	0.013354	0.006613
7	0.011928	0.019969	0.008764	26	0.008900	0.013267	0.006613
7.5	0.011750	0.019534	0.008630	26.5	0.008855	0.013267	0.006580
8	0.011616	0.019273		27	0.008811	0.013180	0.006546
8.5	0.011483	0.018924	0.008361	27.5	0.008811	0.013092	0.006546
9	0.011349	0.018576	0.008226	28	0.008766	0.013005	0.006512
9.5	0.011215	0.018315	0.008126	28.5	0.008721	0.013005	0.006512
10	0.011082	0.018054	0.007991	29	0.008677	0.012918	0.006479
10.5	0.010948	0.017706	0.007890	29.5	0.008677	0.012918	0.006479
11	0.010859	0.017358	0.007823	30	0.008632	0.012831	0.006445
11.5	0.010726	0.017096	0.007722	30.5	0.008588	0.012831	0.006445
12	0.010637	0.016835	0.007655	31	0.008588	0.012744	0.006412
12.5	0.010547	0.016661	0.007588	31.5	0.008543	0.012744	0.006412
13	0.010458	0.016487	0.007554	32	0.008499	0.012657	0.006378
13.5	0.010369	0.016226		32.5	0.008499	0.012657	0.006378
14	0.010280	0.015965	0.007420	33	0.008454	0.012570	0.006344
14.5	0.010191	0.015878	0.007353	33.5	0.008410	0.012483	0.006344
15	0.010102	0.015704	0.007319	34	0.008410	0.012483	0.006344
15.5	0.010013	0.015617	0.007252	34.5	0.008365	0.012483	0.006311
16	0.009968	0.015356	0.007218	35	0.008365	0.012396	0.006311
16.5	0.009879	0.015269	0.007151	35.5	0.008321	0.012396	0.006311
17	0.009790	0.015094	0.007117	36	0.008321	0.012309	0.006277
17.5	0.009746	0.015007	0.007084	36.5	0.008276	0.012309	0.006277
18	0.009657	0.014833	0.007050	37	0.008232	0.012222	0.006243
18.5	0.009612	0.014746	0.007016	37.5	0.008232	0.012222	0.006243

sigue página 70...

...viene página 69

	corrida 1	corrida 9	corrida 10		corrida 1	corrida 9	corrida 10
tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]	tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]
min	mol/L	mol/L	mol/L	min	mol/L	mol/L	mol/L
38	0.008232	0.012222	0.006243	49.5	0.007786	0.011700	0.006075
38.5	0.008187	0.012135	0.006243	50	0.007786	0.011700	0.006042
39	0.008187	0.012135	0.006210	50.5	0.007786	0.011700	0.006042
39.5	0.008143	0.012135	0.006210	51	0.007742	0.011700	0.006042
40	0.008143	0.012135	0.006210	51.5	0.007742	0.011613	0.006042
40.5	0.008098	0.012048	0.006176	52	0.007742	0.011613	0.006042
41	0.008098	0.012048	0.006176	52.5	0.007697	0.011613	0.006042
41.5	0.008053	0.011961	0.006176	53	0.007697	0.011613	0.006008
42	0.008053	0.011961	0.006176	53.5	0.007697	0.011613	0.006008
42.5	0.008009	0.011961	0.006143	54	0.007697	0.011613	0.006008
43	0.008009	0.011961	0.006143	54.5	0.007653	0.011613	0.006008
43.5	0.008009	0.011874	0.006143	55	0.007653	0.011526	0.006008
44	0.007964	0.011874	0.006143	55.5	0.007653	0.011526	0.006008
44.5	0.007964	0.011874	0.006109	56	0.007653	0.011526	0.005975
45	0.007964	0.011787	0.006109	56.5	0.007608	0.011526	0.005975
45.5	0.007920	0.011787	0.006109	57	0.007608	0.011526	0.005975
46	0.007920	0.011787	0.006109	57.5	0.007608	0.011526	0.005975
46.5	0.007875	0.011787	0.006109	58	0.007608	0.011439	0.005975
47	0.007875	0.011787	0.006075	58.5	0.007564	0.011439	0.005975
47.5	0.007875	0.011700	0.006075	59	0.007564	0.011439	0.005975
48	0.007831	0.011700	0.006075	59.5	0.007564	0.011439	0.005941
48.5	0.007831	0.011700	0.006075	60	0.007564	0.011439	0.005941
49	0.007831	0.011700	0.006075				

Tabla XII. Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de un minuto en la toma de datos

	corrida 2	corrida 13	corrida 11		corrida 2	corrida 13	corrida 11
tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]	tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]
min	mol/L	mol/L	mol/L	min	mol/L	mol/L	mol/L
0	0.015254	0.014552	0.010437	31	0.007597	0.006378	0.004475
1	0.014363	0.013001	0.009642	32	0.007516	0.006336	0.004475
2	0.013593	0.012079	0.008494	33	0.007476	0.006294	0.004475
3	0.012904	0.011157	0.007831	34	0.007435	0.006294	0.004475
4	0.012378	0.010486	0.007213	35	0.007395	0.006252	0.004475
5	0.011932	0.009983	0.006771	36	0.007314	0.006210	0.004475
6	0.011486	0.009438	0.006374	37	0.007273	0.006210	0.004475
7	0.011122	0.009145	0.006065	38	0.007233	0.006168	0.004475
8	0.010757	0.008809	0.005844	39	0.007192	0.006168	0.004430
9	0.010474	0.008600	0.005623	40	0.007152	0.006126	0.004430
10	0.010190	0.008306	0.005446	41	0.007111	0.006126	0.004430
11	0.009947	0.008097	0.005314	42	0.007071	0.006085	0.004430
12	0.009745	0.007887	0.005181	43	0.007030	0.006085	0.004430
13	0.009542	0.007636	0.005093	44	0.006990	0.006043	0.004430
14	0.009339	0.007552	0.005005	45	0.006990	0.006043	0.004430
15	0.009177	0.007468	0.004916	46	0.006949	0.006043	0.004430
16	0.009015	0.007342	0.004872	47	0.006909	0.006001	0.004430
17	0.008894	0.007216	0.004784	48	0.006868	0.006001	0.004430
18	0.008732	0.007133	0.004740	49	0.006828	0.006001	0.004430
19	0.008610	0.007049	0.004695	50	0.006828	0.005959	0.004430
20	0.008489	0.006965	0.004695	51	0.006787	0.005917	0.004430
21	0.008367	0.006881	0.004651	52	0.006747	0.005917	0.004430
22	0.008286	0.006797	0.004607	53	0.006747	0.005917	0.004430
23	0.008165	0.006755	0.004607	54	0.006706	0.005917	0.004430
24	0.008084	0.006671	0.004563	55	0.006706	0.005875	0.004430
25	0.008003	0.006630	0.004563	56	0.006666	0.005875	0.004430
26	0.007922	0.006588	0.004519	57	0.006625	0.005875	0.004430
27	0.007881	0.006546	0.004519	58	0.006625	0.005875	0.004430
28	0.007800	0.006504	0.004519	59	0.006585	0.005875	0.004430
29	0.007719	0.006462	0.004519	60	0.006585	0.005833	0.004430
30	0.007679	0.006420	0.004475				

Tabla XIII. Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de dos minutos en la toma de datos

	corrida 3	corrida 6	corrida 7
tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]
min	mol/L	mol/L	mol/L
0	0.01485307	0.01572203	0.01160098
2	0.01268048	0.01377159	0.00931538
4	0.01155073	0.01209421	0.00779164
6	0.01072515	0.01178214	0.0070644
8	0.01002992	0.01084593	0.00689125
10	0.00955195	0.01018278	0.00651032
12	0.00911743	0.00990971	0.0063718
14	0.00876982	0.00912954	0.00657958
16	0.00846566	0.00881747	0.00640643
18	0.0082484	0.00858341	0.00630254
20	0.00803114	0.00834936	0.00626791
22	0.00781388	0.00819332	0.00612938
24	0.00764007	0.00803729	0.00612938
26	0.00750972	0.00792026	0.00606012
28	0.00737936	0.00780324	0.00602549
30	0.007249	0.00768621	0.00599086
32	0.00711865	0.00760819	0.00595623
34	0.00703175	0.00753017	0.0059216
36	0.00694484	0.00745216	0.00588697
38	0.00685794	0.00737414	0.00585234
40	0.00681449	0.00733513	0.00585234
42	0.00672758	0.00729612	0.00581771
44	0.00668413	0.00725711	0.00585234
46	0.00659723	0.00717909	0.00585234
48	0.00655378	0.00714009	0.00585234
50	0.00651032	0.00710108	0.00581771
52	0.00642342	0.00710108	0.00585234
54	0.00642342	0.00706207	0.00581771
56	0.00633652	0.00702306	0.00581771
58	0.00633652	0.00698405	0.00581771
60	0.00629306	0.00698405	0.00581771

Tabla XIV. Concentración de hidróxido de sodio a través del tiempo para las corridas con una frecuencia de cinco minutos en la toma de datos

	corrida 4	corrida 8	corrida 12
tiempo	[NaOH]	[NaOH]	[NaOH]
min	mol/L	mol/L	mol/L
0	0.021348	0.009428	10.455500
5	0.017733	0.006658	7.613400
10	0.015629	0.005439	6.324200
15	0.014380	0.004718	5.796800
20	0.013460	0.004275	5.591700
25	0.012869	0.003998	5.415900
30	0.012409	0.003832	5.328000
35	0.012014	0.003721	5.240100
40	0.011685	0.003665	5.181500
45	0.011488	0.003610	5.152200
50	0.011225	0.003555	5.093600
55	0.011094	0.003555	5.064300
60	0.010962	0.003499	5.064300

Tabla XV. Polinomios de correlación de la concentración(C) en función del tiempo (t) para todas las corridas según el modelo

$$C = a_0 + a_1*t + a_2*t^2 + a_3*t^3 + a_4*t^4$$

Corrida	a0	a1	a2	a3	a4
1	1.4659E-02	-4.8190E-04	1.5280E-05	-2.4810E-07	1.6210E-09
2	1.4187E-02	-4.4010E-04	9.6780E-06	-9.2930E-08	3.1900E-10
3	1.4204E-02	-6.9100E-04	2.7420E-05	-5.0200E-07	3.3530E-09
4	2.0854E-02	-6.1640E-04	1.5360E-05	-1.7080E-07	6.8480E-10
5	1.5359E-02	-7.9480E-04	3.0700E-05	-5.1830E-07	3.1260E-09
6	1.1673E-02	-1.3711E-03	1.3680E-04	-6.6510E-06	1.6550E-07
7	9.0478E-03	-5.6290E-04	2.3300E-05	-4.2640E-07	2.8190E-09
8	2.8969E-02	-1.6085E-03	6.2560E-05	-1.1100E-06	7.2490E-09
9	1.2873E-02	-7.4520E-04	3.2670E-05	-6.2430E-07	4.2680E-09
10	9.9664E-03	-7.1560E-04	3.3190E-05	-6.4370E-07	4.4150E-09
11	1.4456E-02	-9.3860E-04	4.3060E-05	-8.3900E-07	5.7890E-09
12	1.3665E-02	-8.3620E-04	3.6640E-05	-7.0100E-07	4.7980E-09

Tabla XVI. Polinomios para la primera derivación de la concentración

$\left(\frac{dC}{dt}\right)$ en función del tiempo (t) según el modelo

$$\frac{dC}{dt} = a_0 + a_1*t + a_2*t^2 + a_3*t^3$$

Corrida	a0	a1	a2	a3
1	-4.819E-04	3.057E-05	-7.443E-07	6.483E-09
2	-4.401E-04	1.936E-05	-2.788E-07	1.276E-09
3	-6.910E-04	5.483E-05	-1.506E-06	1.341E-08
4	-6.164E-04	3.071E-05	-5.124E-07	2.739E-09
5	-7.948E-04	6.141E-05	-1.555E-06	1.251E-08
6	-1.371E-03	2.736E-04	-1.995E-05	6.622E-07
7	-5.629E-04	4.660E-05	-1.279E-06	1.128E-08
8	-1.609E-03	1.251E-04	-3.330E-06	2.899E-08
9	-7.452E-04	6.534E-05	-1.873E-06	1.707E-08
10	-7.1560E-04	1.785E-04	-9.413E-06	1.623E-07
11	-9.3860E-04	1.887E-04	-8.727E-06	1.306E-07
12	-8.362E-04	7.328E-05	-2.103E-06	1.919E-08

Tabla XVII. Orden de reacción para cada corrida en un rango de 15 minutos obtenido con el método diferencial

corrida	orden
1	2.7064
2	1.4311
3	2.5128
4	2.0957
5	2.2975
6	4.2654
7	2.1780
8	2.2408
9	4.1659
10	7.4028
11	4.0999
12	2.4932

Tabla XVIII. Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para los órdenes de reacción obtenidos

CORRIDA	orden	PRUEBA Q
1	2.7064	0.0324
2	1.4311	0.1113
3	2.5128	0.0033
4	2.0957	0.1113
5	2.2975	0.0095
6	4.2654	0.0167
7	2.1780	0.0138
8	2.2408	0.0105
9	4.1659	0.0111
10	7.4028	0.5254
11	4.0999	0.2334
12	2.4932	0.0328

Tabla XIX. Análisis estadístico de los valores obtenidos para el orden de reacción experimental antes y después del descarte de datos

variable	antes	después
media aritmética	3.1575	2.2444
desviación promedio	1.2174	0.2580
desviación %	38.56	11.50
desviación estándar	1.6198	0.3851
error %	57.87	12.22
media error %	62.61	43.75
valor máximo	7.40	2.71
valor mínimo	1.43	1.43

Figura 9. Curva de distribución normal para los valores obtenidos del orden de reacción antes del descarte de datos

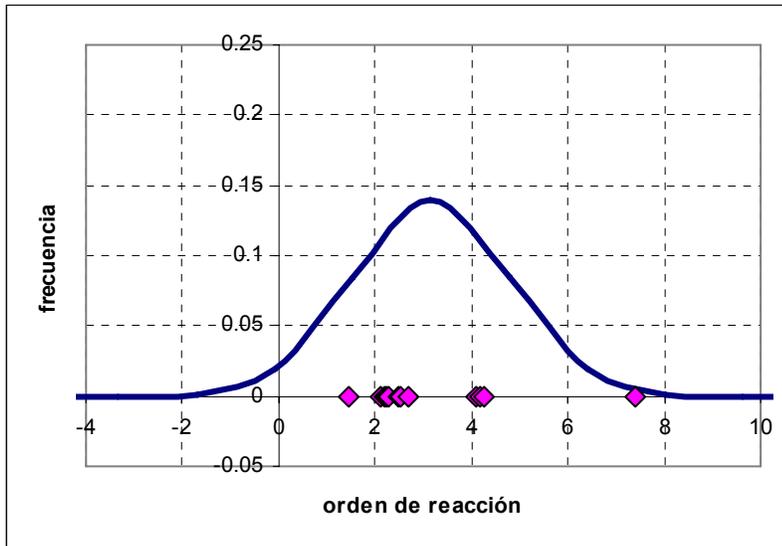


Figura 10. Curva de distribución normal para los valores obtenidos del orden de reacción después del descarte de datos

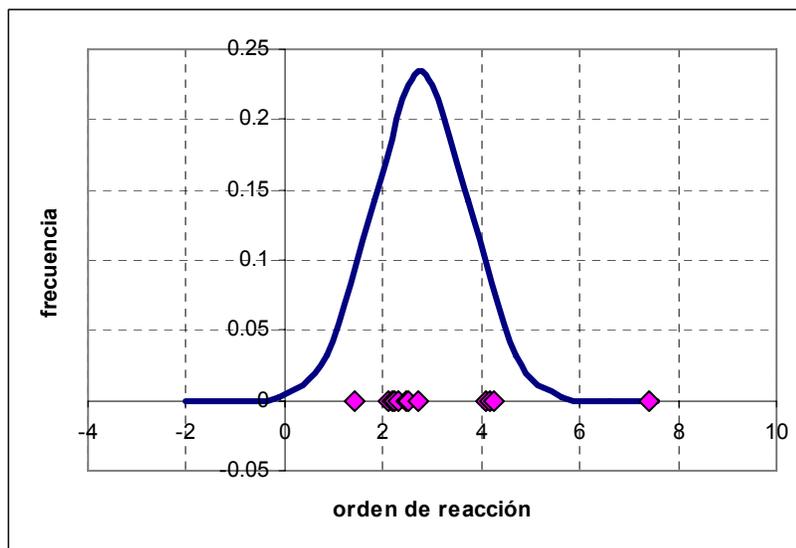


Tabla XX. Velocidad específica de reacción experimental para cada corrida obtenida con el método integral

corrida	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	temperatura (°C)
1	2.1314	21.80
2	2.8982	24.25
3	3.0296	24.45
4	1.7341	19.19
5	3.2101	30.23
6	4.2654	41.56
7	7.0145	22.37
8	2.0239	27.50
9	4.1659	37.52
10	7.4028	40.00
11	4.0999	40.40
12	4.3031	30.90

Tabla XXI. Coeficiente de correlación R² para los valores de la velocidad específica de reacción en diferentes rangos de tiempo

corrida	R ²		
	15 MIN	30 MIN	60 MIN
1	0.9821	0.9736	0.9282
2	0.989	0.9656	0.9166
3	0.9784	0.9564	0.9041
4	0.9863	0.9573	0.8372
5	0.9703	0.9323	0.8414
6	0.806	0.7082	0.6297
7	0.9899	0.9698	0.8853
8	0.9904	0.9621	0.8676
9	0.955	0.8951	0.7841
10	0.9625	0.8546	0.6237
11	0.951	0.8579	0.7297
12	0.9724	0.9293	0.8325

Tabla XXII. Análisis estadístico de los coeficientes de correlación obtenidos al determinar la velocidad específica de reacción en diferentes rangos de tiempo

Variable	15 min.	30 min.	60 min.
promedio	0.9611	0.9135	0.8150
desviación promedio	0.0306	0.0605	0.0884
desviación porcentual	3.18	6.62	10.85
desviación estándar	0.05	0.08	0.10
% error	3.89	8.65	18.50

Tabla XXIII. Análisis estadístico de los valores experimentales para la velocidad específica de reacción en un rango de 15 minutos antes y después del descarte de datos a 20°C

variable	20°C	
	antes	después
media aritmética	3.3615	2.4483
desviación estándar	2.1113	0.6194
desviación promedio	1.4612	0.5156
desviación porcentual	43.47	21.06

Tabla XXIV. Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para las velocidades específicas de reacción obtenidas a 20°C

Corrida	Velocidad específica de reacción	PRUEBA Q
1	2.1314	0.07524156
2	2.8982	0.02488959
3	3.0296	0.02488959
4	1.7341	0.07524156
7	7.0145	0.75465233

Figura 11. Curva de distribución normal para los valores obtenidos de la velocidad específica de reacción a 20°C antes y después del descarte de datos

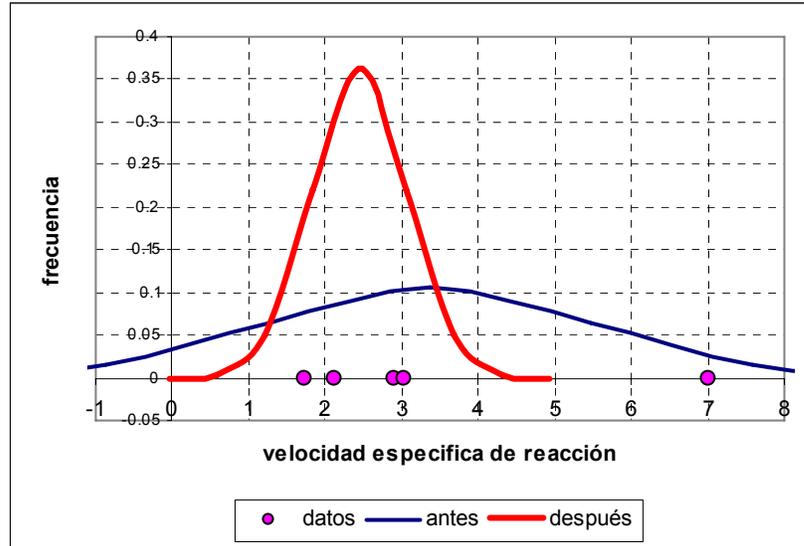


Tabla XXV. Análisis estadístico de los valores experimentales para la velocidad específica de reacción en un rango de 15 minutos antes y después del descarte de datos a 30°C

variable	30°C	
	antes	después
media aritmética	3.1791	3.1791
desviación estándar	1.1399	1.1399
desviación promedio	0.7701	0.7701
desviación porcentual	24.22	24.22

Tabla XXVI. Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para las velocidades específicas de reacción obtenidas a 30°C

Corrida	Velocidad específica de reacción	PRUEBA Q
5	3.2101	0.47954388
8	2.0239	0.52045612
12	4.3031	0.47954388

Figura 12. Curva de distribución normal para los valores obtenidos de la velocidad específica de reacción a 30°C antes y después del descarte de datos

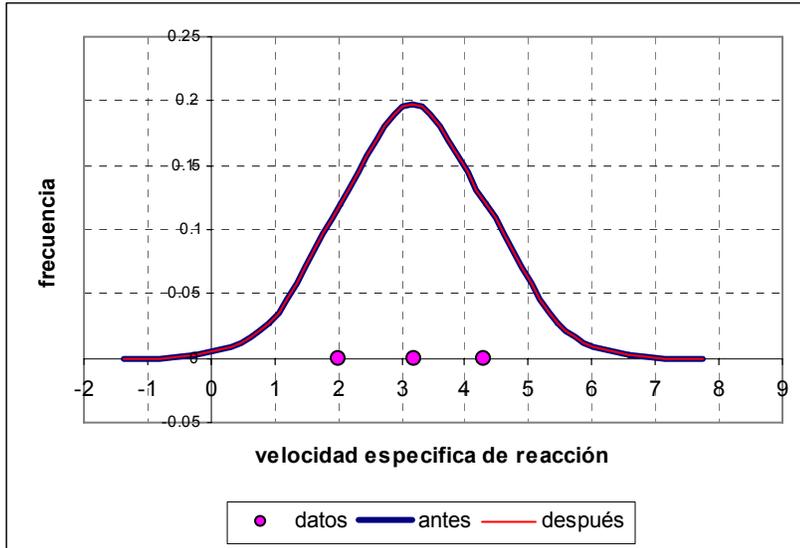


Tabla XXVII. Análisis estadístico de los valores experimentales para la velocidad específica de reacción en un rango de 15 minutos antes y después del descarte de datos a 40°C

variable	40°C	
	antes	después
media aritmética	4.9835	4.1771
desviación estándar	1.6143	0.0833
desviación promedio	1.2096	0.0589
desviación porcentual	24.27	1.41

Tabla XXVIII. Prueba Q de Dixon con un nivel de confianza del 95% para las velocidades específicas de reacción obtenidas a 40°C

Corrida	Velocidad específica de reacción	PRUEBA Q
6	4.2654	0.03012827
9	4.1659	0.03012827
10	7.4028	0.94988402
11	4.0999	0.01998771

Figura 13. Curva de distribución normal para los valores obtenidos de la velocidad específica de reacción a 40°C antes y después del descarte de datos

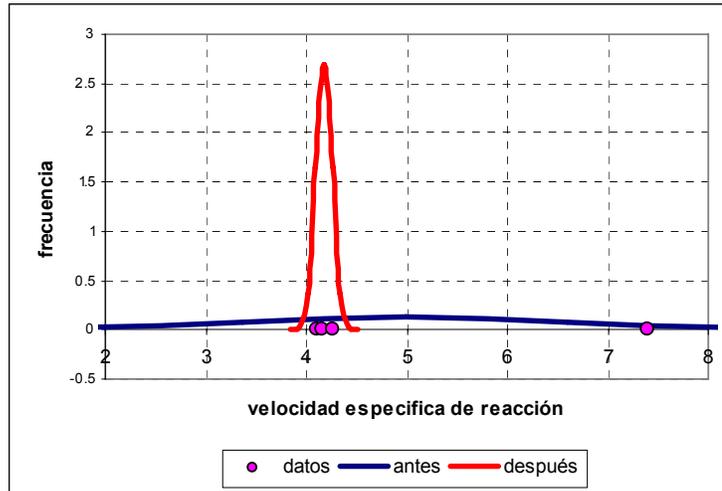


Figura 14. Modelos matemáticos para determinar la energía de activación para los datos experimentales y para diferentes referencias.

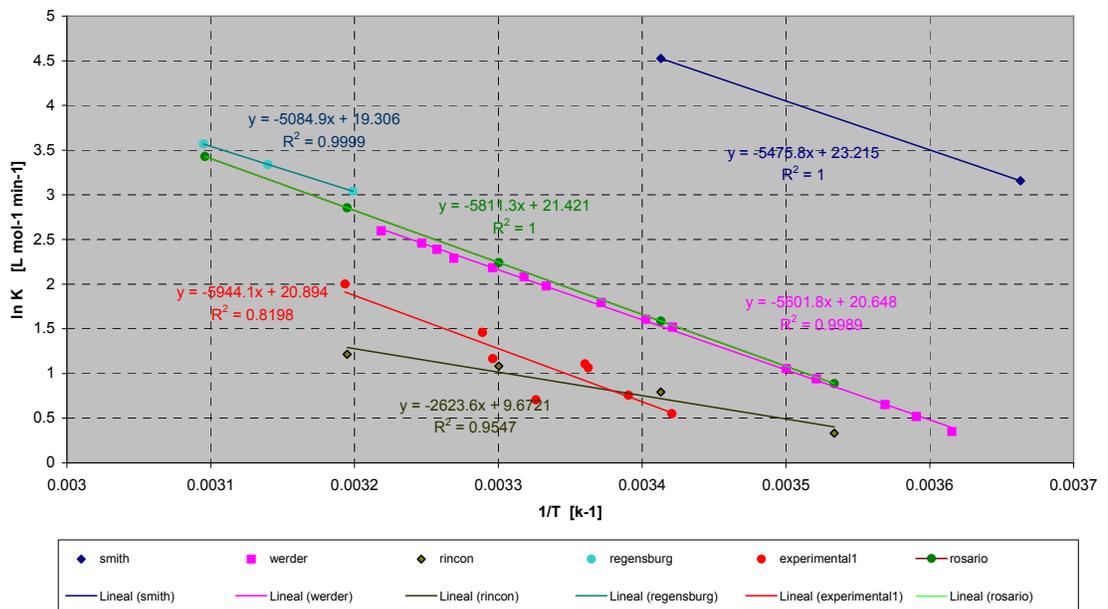
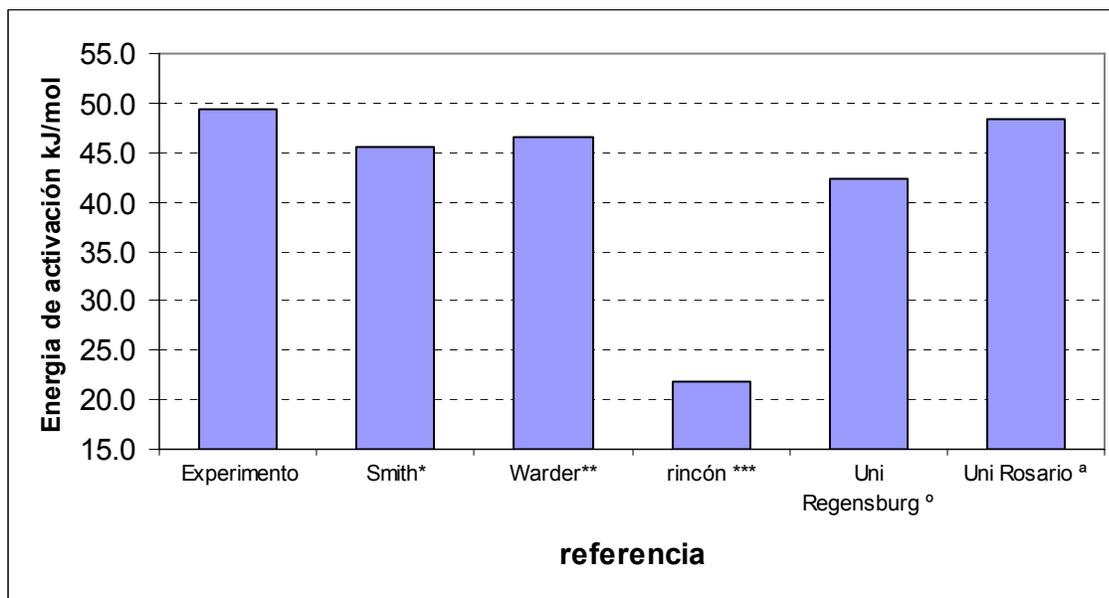


Tabla XXIX. Errores porcentuales en la Energía de Activación calculada respecto a diferentes referencias teóricas encontradas de diferentes fuentes

	REFERENCIA	Ea/R	Ea (kJ/mol)	%error
1	Experimento	5944.1	49.4192	0.00
2	Smith	5475.8	45.5258	8.55
3	Werder	5601.8	46.5734	6.11
4	rincón del vago.com	2623.6	21.8126	126.56
5	Uni Regensburg	5080.9	42.2426	16.99
6	Uni Rosario	5817	48.3625	2.18

Figura 15. Comparación de la Energía de Activación calculada respecto a diferentes referencias teóricas encontradas de diferentes fuentes



- * Referencia 5
- ** Referencia 11
- *** Referencia
- ° Referencia 10
- ª Referencia 14

Tabla. XXX. Error porcentual respecto a diferentes fuentes para la velocidad específica de reacción a 25°C.

fuelle	k [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	error %
experimento	2.5789	-----
Zelada	9.2832	72.22
Uni Rosario	6.7543	61.82
Smith	126.3389	97.96
Werder	6.3599	59.45
Uni. Regensburg	9.4176	72.62

Figura 16. Comportamiento teórico de la conductividad respecto al tiempo con un orden de reacción de dos y una velocidad específica de reacción de 2.5789 L mol⁻¹ min⁻¹ a 25°C para una dilución infinita.

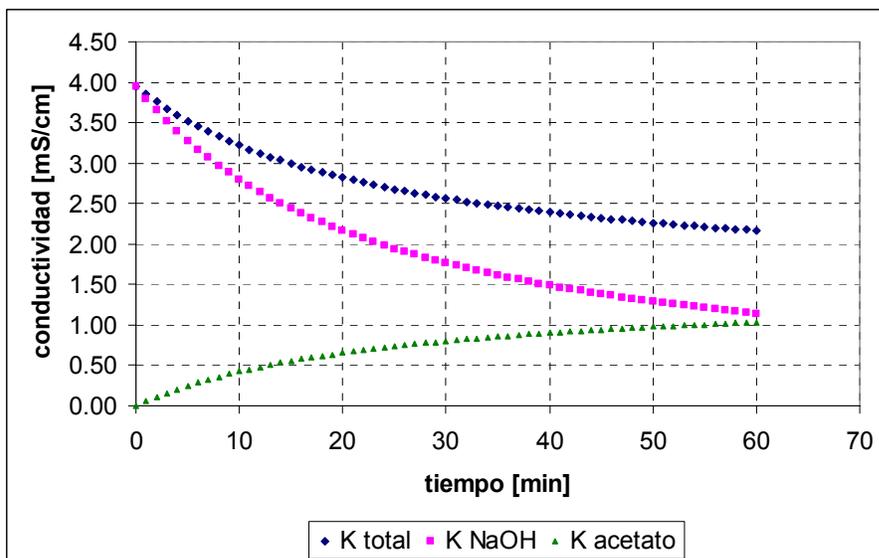
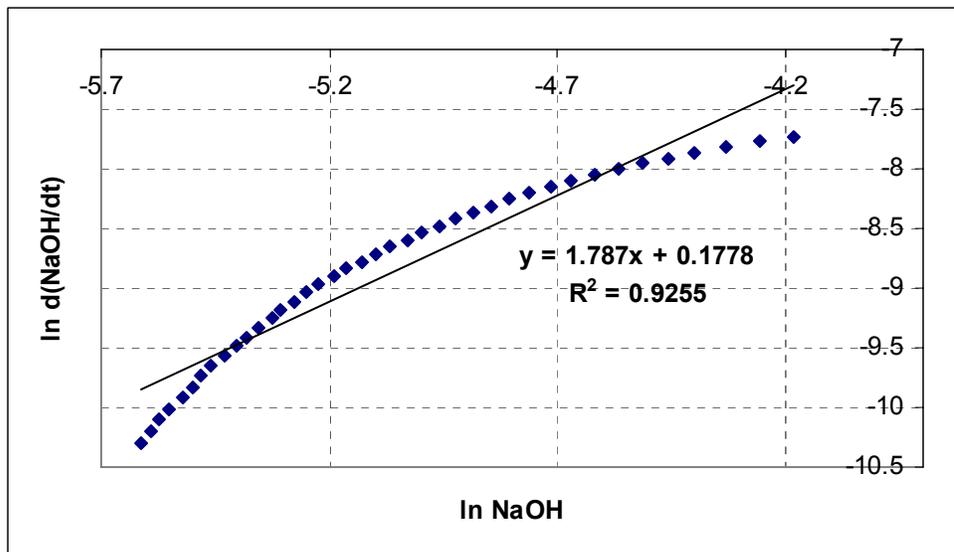


Figura 17. Determinación del orden reacción por el método diferencial para la corrida 2 a partir de la conductividad corregida para un rango de 0 a treinta y nueve minutos.



APÉNDICE 3

MUESTRA DE CÁLCULO

1. Conservación de masa

$$C_n * V_n = C_{n+1} * V_{n+1} \quad (1)$$

Donde:

C_n : concentración de una solución inicial

V_n : volumen de una solución inicial

C_{n+1} : concentración de otra solución que conserva la masa de n

V_{n+1} : volumen de otra solución que conserva la masa de n

6.1. Estandarización de las soluciones de NaOH

Para determinar la concentración exacta de las soluciones de hidróxido de sodio se estandarizaron todas las soluciones preparadas, con ácido clorhídrico 0.1 molar de una solución patrón.

Aplicando la ecuación 1 se tiene que:

$$C_2 = \frac{C_1 * V_1}{V_2}$$

Donde:

C_1 : concentración del ácido clorhídrico (mol/L)

V_1 : volumen de ácido clorhídrico (mL)

C_2 : concentración del hidróxido de sodio (mol/L)

V_2 : volumen de hidróxido de sodio (mL)

Para la corrida 2 se tiene que se consumieron 7.55 ml de HCl 0.1 M para neutralizar 25 ml de NaOH por lo que la concentración real de la solución de NaOH es:

$$C_2 = \frac{0.1 * 7.55}{25} = 0.0302 \text{ mol/L}$$

6.2. Preparación de soluciones por dilución

Aplicando la ecuación 1 se tiene que:

$$C_2 = \frac{C_1 * V_1}{V_2}$$

Donde:

C_1 : concentración de la solución inicial (mol/L)

V_1 : volumen de la solución inicial (mL)

C_2 : concentración de la solución diluida (mol/L)

V_2 : volumen total de la solución diluida (mL)

Para la corrida 2 se tiene que a un volumen de 25 ml de NaOH con concentración inicial de 0.0302 mol/L se le agregan 25 ml de agua destilada.

Por lo tanto la nueva concentración de la solución es:

$$C_2 = \frac{0.0302 * 25}{50} = 0.0151 \text{ mol/L}$$

2. Curvas de calibración

2.1. Conductividad – Concentración

Al tener diferentes conductividades para las diferentes concentraciones de NaOH se determinó un modelo matemático lineal con MS Excel que correlaciona ambos parámetros.

Los modelos obtenidos para cada corrida con su respectiva grafica y correlación se presentan en la sección de Datos Calculados.

2.2. Voltaje -- Temperatura

Ya que el equipo cuenta con un termopar incorporado, se obtuvo diferentes voltajes (medidos con multímetro) para las diferentes temperaturas (medidas con termómetro) de la solución en el reactor. A partir de estos datos se determinó un modelo matemático lineal con MS Excel que correlaciona ambos parámetros.

El modelo obtenido con su respectiva grafica y correlación se presenta en la sección de Datos Calculados.

3. Orden de reacción: método diferencial

7.1. Balance de masa para un reactor por lotes

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (2)$$

Donde:

$\frac{dC_A}{dt}$: es la variación de concentración del compuesto A

r_A : es la velocidad de la reacción química

7.2. Ley de velocidad

$$-r_A = k * C_A^\alpha \quad (3)$$

Donde:

$-r_A$: *velocidad de reacción*

k : *constante específica de velocidad*

C_A : *concentración del reactivo A*

α : *es el orden de reacción*

Al combinar el balance de moles de la ecuación 2 con la ley de velocidad de la ecuación 3 se obtiene la ley de velocidad para un reactor por lotes a volumen constante:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k * C_A^\alpha \quad (4)$$

Al linealizar esta ecuación a partir de la aplicación de logaritmos naturales se obtiene:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln C_A \quad (4.1)$$

Por lo que se puede aplicar una correlación lineal para obtener el orden de reacción.

Al tener los datos de concentración y tiempo se calcula un modelo polinomial con el programa polymath 5. Para la corrida 2 se tiene:

$$c = 0.0141867 - 4.401E-04*t + 9.678E-06*t^2 - 9.293E-08*t^3 + 3.19E-10 *t^4$$

Donde:

c: concentración

t: tiempo

Al derivar la ecuación con el mismo programa se obtiene:

$$d(c)/d(t) = -4.401E-04 + 1.936E-05*t - 2.788E-07*t^2 + 1.276E-09*t^3$$

Luego de obtener los valores de $\frac{dC}{dt}$ para cada tiempo se aplican logaritmos

naturales a los valores de concentración y de $\frac{dC}{dt}$.

Aplicando la ecuación 4.1 se obtuvo el siguiente modelo:

$$y = 1.4311x - 1.6694$$

$$R^2 = 0.9581$$

Donde:

$$y: \ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$$

$$x: \ln C_A$$

La pendiente: el orden de reacción α

El intercepto: el logaritmo de la constante especifica de velocidad $\ln k$

Por lo tanto para la corrida 2 el orden de reacción es 1.4311.

4. Velocidad específica de reacción

Aplicando la ecuación 4 para una reacción de segundo orden se tiene que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k * C_A^2 \quad (4.2)$$

Al integrar con una concentración inicial $C_A = C_{A0}$ se obtiene la ecuación,

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k * t \quad (5)$$

Que al ser reordenada corresponde al modelo de una recta.

$$\frac{1}{C_A} = k * t + \frac{1}{C_{A0}} \quad (5.1)$$

Para la corrida 2 se determinó un modelo lineal en el que se correlaciona el inverso de la concentración con el tiempo:

$$y = 2.8982x + 1.8253$$

$$R^2 = 0.989$$

A partir del cual se puede deducir que la velocidad específica de reacción para este caso es

$$k = 2.8982 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

5. Energía de activación

Por la ecuación de Arrhenius se sabe que:

$$k(T) = A * e^{-E/RT} \quad (6)$$

Donde:

k: velocidad específica de reacción

A: factor preexponencial o factor de frecuencia

E: Energía de activación (J/ mol)

R: constante de los gases ideales (J mol⁻¹ K⁻¹)

T: temperatura absoluta (K)

Al linealizar la ecuación aplicando logaritmos naturales se obtiene el siguiente modelo lineal:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.1)$$

Tomando los datos de velocidad específica de reacción y de temperatura de las corridas 1, 9, 10 y aplicarlos en la ecuación 6.1 se obtuvo el siguiente modelo:

$$y = -4194.9x + 14.856$$

$$R^2 = 0.8152$$

Ya que $\frac{E}{R} = 4194.9$ K, aplicando unidades del sistema internacional se obtiene

que la Energía de Activación es: $E = 4194.9 \text{ K} * 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$E = 34876.3986 \text{ J mol}^{-1} = 34.8764 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6. Factor de frecuencia

6.1. Dato experimental

Aplicando logaritmos naturales al intercepto obtenido en la ecuación 6.1 se obtiene el valor del factor de frecuencia.

Tomando los datos de velocidad específica de reacción y de temperatura de las corridas 1, 9, 10 y aplicarlos en la ecuación 6.1 se obtuvo el siguiente modelo:

$$y = -4194.9x + 14.856$$
$$R^2 = 0.8152$$

Ya que $\ln A = 14.856$

Al despejar se obtiene que $A = e^{14.856} = 2.83060 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Por lo que el factor de frecuencia $A = 2.83060 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

6.2. Dato teórico

A partir de la teoría de colisiones se tiene que el factor de frecuencia se puede calcular de la siguiente forma:

$$A = \left(\frac{8\pi RT}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} * \sigma_{AB}^2 * N_{av} \quad (7)$$

Donde:

A factor de frecuencia

μ_{AB} masa reducida

R constante de los gases ideales

σ_{AB} suma de los radios moleculares

T temperatura

N_{av} número de avogadro

APÉNDICE 4

ANÁLISIS DE ERROR

1. media aritmética

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (7)$$

Donde:

\bar{X} : media aritmética

X_i : *i*ésima medición realizada

n : número de mediciones realizadas

2. Desviación Media

$$D_m = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (8)$$

Donde:

D_m : desviación media

X_i : *i*ésima medición realizada

\bar{X} : media aritmética

n : número de mediciones realizadas

4. Desviación porcentual

$$D\% = \frac{D_m}{\bar{X}} * 100 \quad (9)$$

Donde:

D%: desviación porcentual

D_m: desviación media

\bar{X} : media aritmética

5. Desviación Estándar

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(\bar{X} - X_i)^2}{N - 1}} \quad (10)$$

Donde:

σ : desviación estándar

\bar{X} : media aritmética

X_i : iesima medición realizada

N : número de mediciones realizadas

6. Error porcentual

$$E\% = \frac{|\bar{X} - X_e|}{X_e} * 100 \quad (11)$$

Donde:

E%: error porcentual

\bar{X} : media aritmética

X_e : valor esperado (dato teórico)

7. Descarte de datos: Prueba Q de Dixon

Por las características de la muestra se determinó que datos eran descartables a partir de la prueba Q de Dixon.

(a) Ordenar los valores a analizar en orden ascendente.

(b) Calcular Q_{exp}

$$Q_{\text{exp}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{X_n - X_1} \quad (12)$$

Donde:

X_i : el dato a analizar

X_{i-1} : el dato mas cercano al dato a analizar

X_n : el dato de la serie con valor numérico mas alto

X_1 : el dato de la serie con valor numérico mas bajo

(c) Obtener el valor Q crítico (Q_{crit}) a partir de la tabla de valores críticos de Q según el nivel de confianza deseado y los grados de libertad.

(d) Si el valor de Q_{exp} obtenido es mayor que el valor de Q_{crit} el dato es descartable.

Hoja de seguridad de los reactivos

Etilo acetato para síntesis

Fórmula empírica (según Hill)	C ₄ H ₈ O ₂
Fórmula química	CH ₃ COOC ₂ H ₅
Símbolos de peligro	 F  Xi

Datos químicos / físicos			
Fórmula empírica (según Hill)	C ₄ H ₈ O ₂	Fórmula química	CH ₃ COOC ₂ H ₅
Temperatura de ignición	460 °C (DIN 51794)	Solubilidad en agua	85.3 g/l (20 °C)
Concentración de saturación (aire)	336 g/m ³ (20 °C)	Punto de fusión	-83 °C
Masa molar	88.11 g/mol	Densidad	0.90 g/cm ³ (20 °C)
Punto de ebullición	77 °C	Presión de vapor	97 hPa (20 °C)
Limite de explosión	2.1 - 11.5 Vol%	Temperatura de inflamabilidad	-4 °C c.c. (DIN 51758)

Información de seguridad	
Frase R	R 11-36-66-67 Fácilmente inflamable. Irrita los ojos. La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel. La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo.
Frase S	S 16-26-33 Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. Evítese la acumulación de cargas electrostáticas.
Características de peligrosidad	fácilmente inflamable, irritante

Símbolos de peligro	 F fácilmente inflamable  Xi irritante
WGK	1 (poco contaminante del agua)
Eliminación de residuos	1 Disolventes orgánicos sin halógenos y disoluciones de sustancias orgánicas muy sucios, situados fuera de las especificaciones de retrologística: Categoría A..

Sodio hidróxido
en lentejas puro

Sinónimos	Soda cáustica
Fórmula empírica (según Hill)	HNaO
Fórmula químico	NaOH
Símbolos de peligro	C

Información general del producto			
Frase R	R 35	Frase S	S 26-36/37/39-45
Densidad	2.13 g/cm ³ (20 °C)	Número HS	2815 11 00
GGVS Categoría de embalaje	L	RTECS	WB4900000
Número CE	215-185-5	Masa molar	40.00 g/mol
WGK	1 (poco contaminante del agua)	Clase de almacenamiento VCI	8 B Sustancias no combustibles corrosivas
Número de índice CE	011-002-00-6	Número CAS	1310-73-2

Datos químicos / físicos			
Fórmula empírica (según Hill)	HNaO	Fórmula químico	NaOH
Solubilidad en agua	1090 g/l (20 °C)	Punto de fusión	323 °C
Masa molar	40.00 g/mol	Densidad	2.13 g/cm ³ (20 °C)
Valor de pH	~14 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C)	Punto de ebullición	1390 °C (1013 hPa)

Información de seguridad	
Frase R	R 35 Provoca quemaduras graves.
Frase S	S 26-36/37/39-45 En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. Úsese indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstresele la etiqueta).
Características de peligrosidad	corrosivo
Símbolos de peligro	 C corrosivo
WGK	1 (poco contaminante del agua)

2. Costos de la rehabilitación del equipo

A continuación se presenta una tabla con los costos de los materiales y el equipo necesarios para la rehabilitación del reactor hecha en septiembre de 2006. No se incluye la mano de obra ya que el autor hizo las reparaciones e instalaciones necesarias.

Tabla XXXI. Costo de la rehabilitación del reactor

	Material	Unidad	Cantidad	Precio unitario (Q.)	TOTAL (Q.)
1	Termostato de pecera	--	1	85.00	85.00
2	Cinta de aislar	rollo	1	12.00	12.00
3	Cautín	---	1	20.00	20.00
4	Batería 9V	----	1	22.50	22.50
5	Repuestos conductímetro	---	1	10.00	10.00
6	Patrón estándar para calibrar el conductímetro	500 ml	1	116.00	116.00

265.00

Costos del experimento

Asumiendo que trabajarán cinco grupos a cinco temperaturas distintas se necesita:

Acetato de etilo

0.5 litros de solución 0.032 M * 5 * 5 = 12.5 litros de solución 0.032 M.

$$0.032 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} * 12.5 \text{ lt} * \frac{88.1 \text{ gr}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} * \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gr}} * \frac{1 \text{ litro}}{0.901 \text{ kg}} = 0.04 \text{ litros}$$

Hidróxido de sodio

0.5 litros de solución 0.032 M * 5 * 5 = 12.5 litros de solución 0.032 M.

$$0.032 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} * 12.5 \text{ lt} * \frac{40.00 \text{ gr}}{1 \text{ mol NaOH}} = 16 \text{ gramos}$$

Agua destilada

Ya que las soluciones estarán muy diluídas se puede asumir que la cantidad de agua necesaria es el volumen total de las soluciones.

12.5 litros para la solución de acetato de etilo+

12.5 litros para la solución de hidróxido de sodio

= 25 litros de agua destilada

A continuación se presenta una tabla con el costo económico del experimento tomando en cuenta pérdidas por el manejo de cristalería. (Costos calculados en septiembre de 2006).

Tabla XXXII Costo del experimento

	Material	Unidad	Cantidad	Precio unitario (Q.)	TOTAL (Q.)
1	Acetato de etilo	1 litro	0.05	141.25	7.06
2	Hidróxido de sodio	1 kilogramo	0.02	200.00	4.00
3	Agua destilada	19 litros	2	15.00	30.00
					41.06

El precio unitario del acetato de etilo se calcula a partir del precio de una botella de 4L del compuesto (grado reactivo) que es de Q 565.00

El precio unitario del hidróxido de sodio se calcula a partir del precio de un bote de 1 Kg. del compuesto en perlas (grado reactivo) que es de Q200.00

El precio unitario del agua destilada se calcula a partir del precio de un garrafón de agua destilada que contiene 19 litros.

Estos costos son válidos únicamente en el caso de que el laboratorio de fisicoquímica proporcione los reactivos y se le reponga el valor monetario. En caso de que el laboratorio no cuente con los reactivos se deberá de comprar la presentación más pequeña del reactivo en el mercado, lo que aumentaría los costos considerablemente.

Figura 18. Reactor sin accesorios

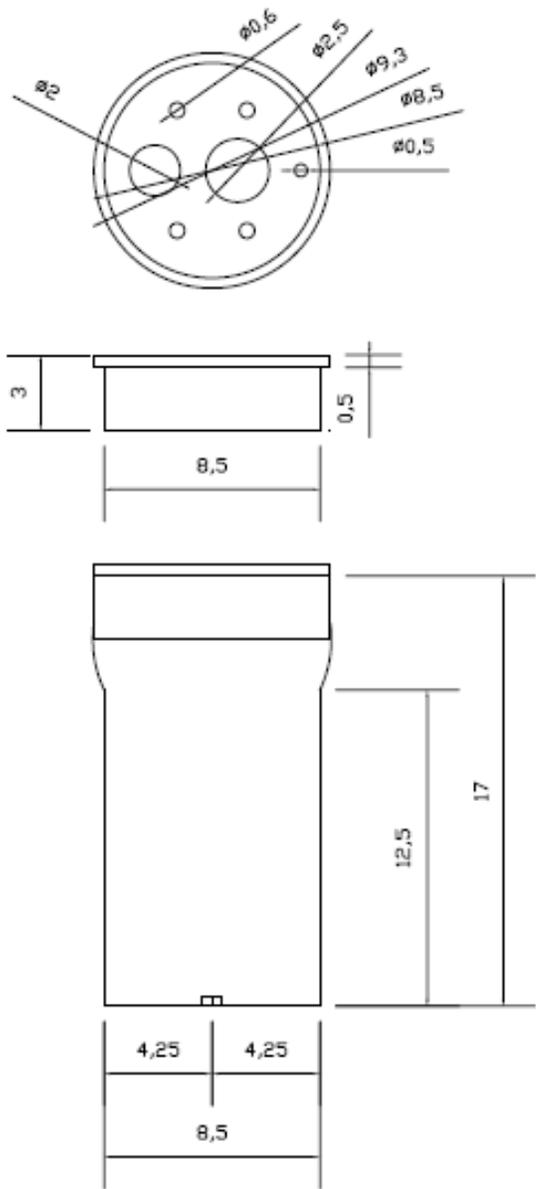


Figura 19. Detalle del agitador magnético

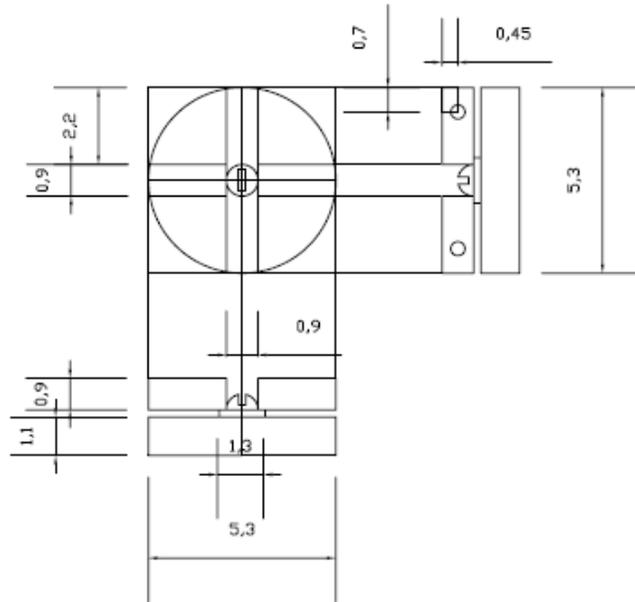


Figura 20. Detalle de los baffles

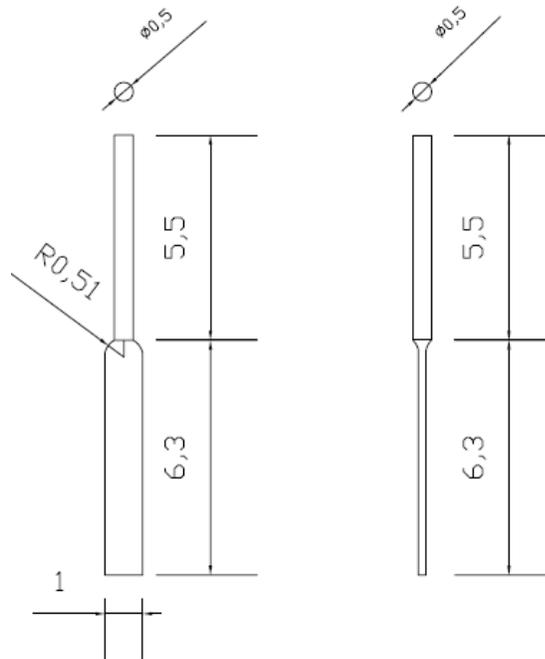


Figura 21. Detalle del calefactor y el electrodo del conductímetro

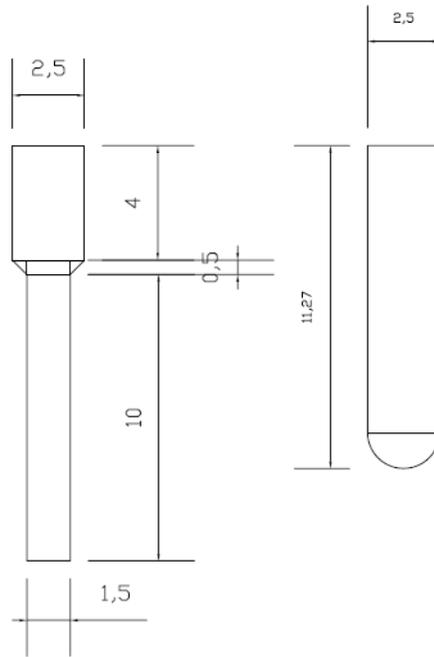


Figura 22. Vaso del reactor con todos los accesorios

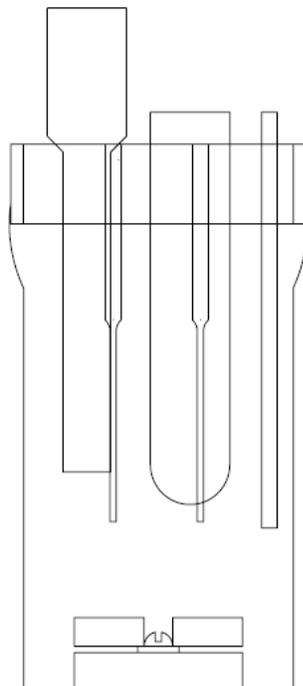


Figura 23. Vista de arriba y lateral del agitador magnético

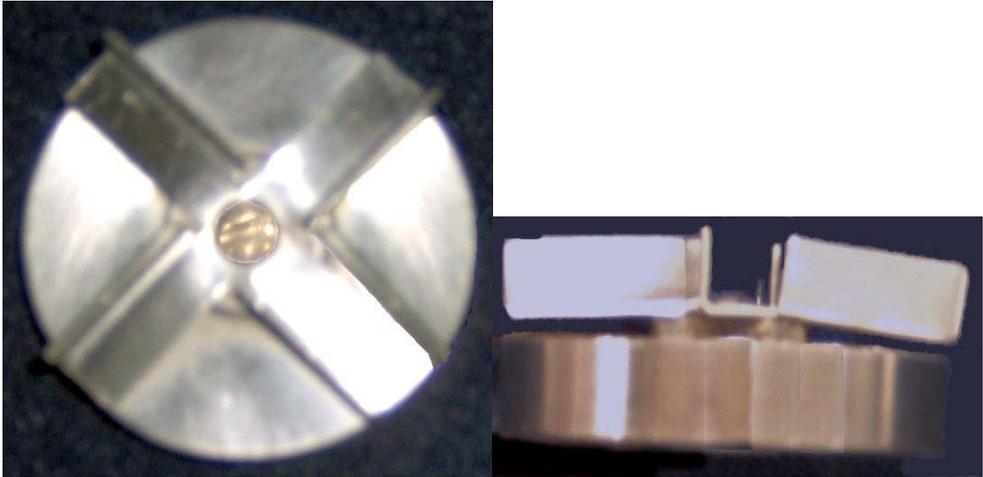


Figura 24. Vista de frente y de lado de los baffles



Figura 25. Vistas del calefactor desarmado y armado



Figura 26. Conductímetro con su respectivo electrodo

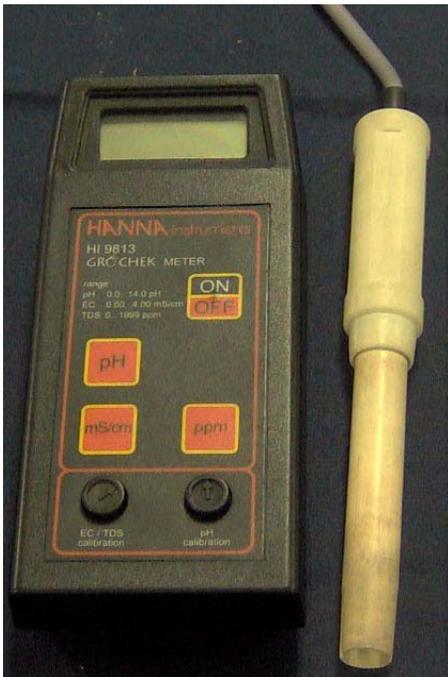


Figura 27. Vaso con accesorios

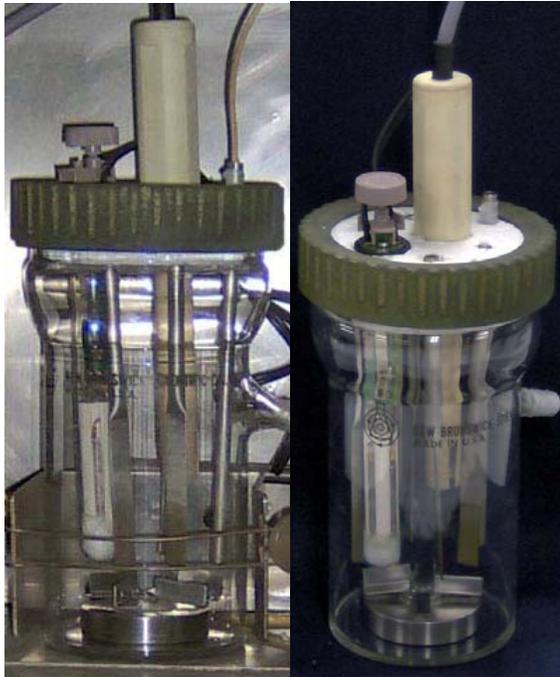


Figura 28. Reactor apagado: foto e imagen del simulador

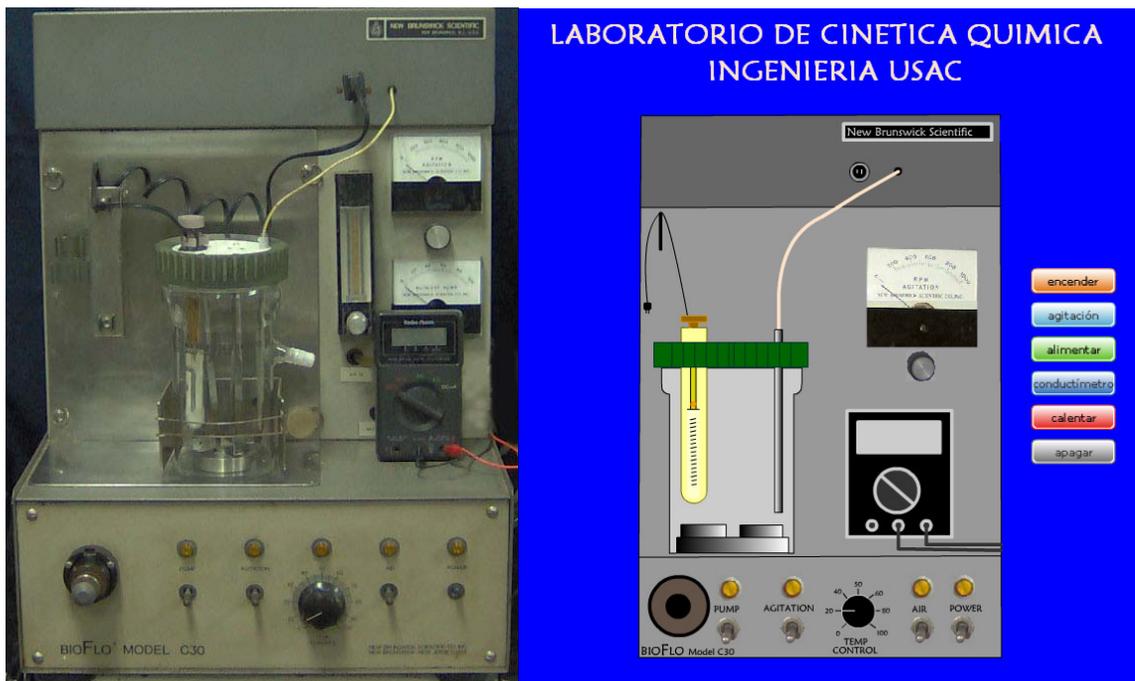


Figura29. Reactor durante la alimentación: foto e imagen de la simulación



Figura 30. Reactor durante monitoreo: foto e imagen de la simulación

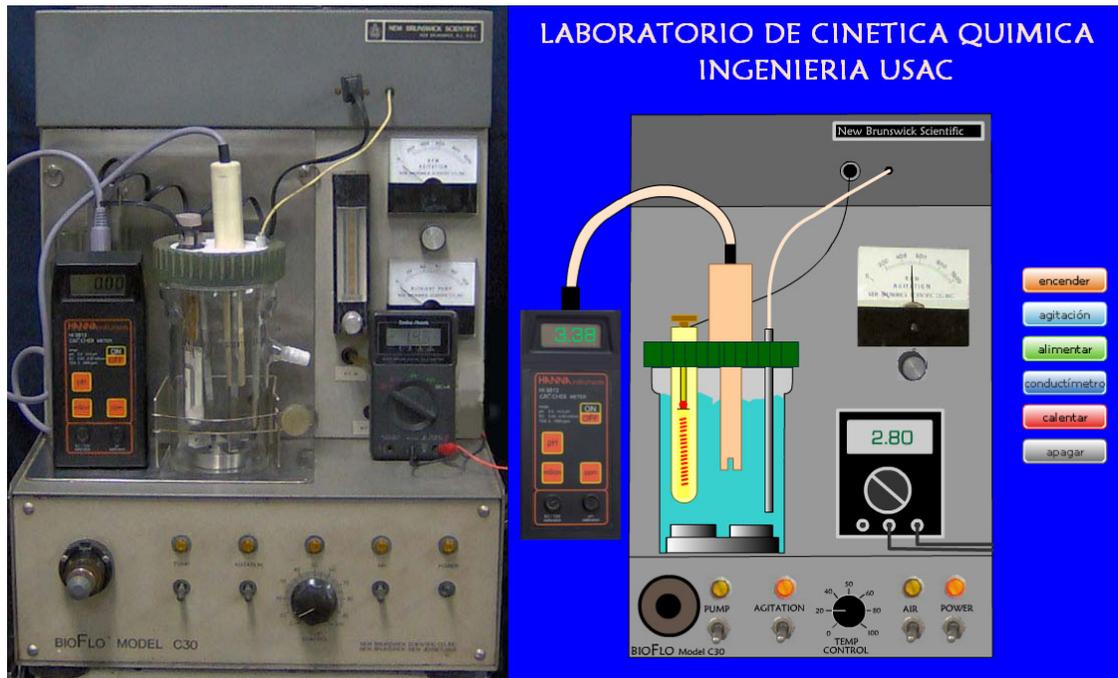


Figura 31. Vistas derecha e izquierda del reactor



Figura 32. Vista de atrás del reactor



Figura 33. Detalle vista de atrás del reactor

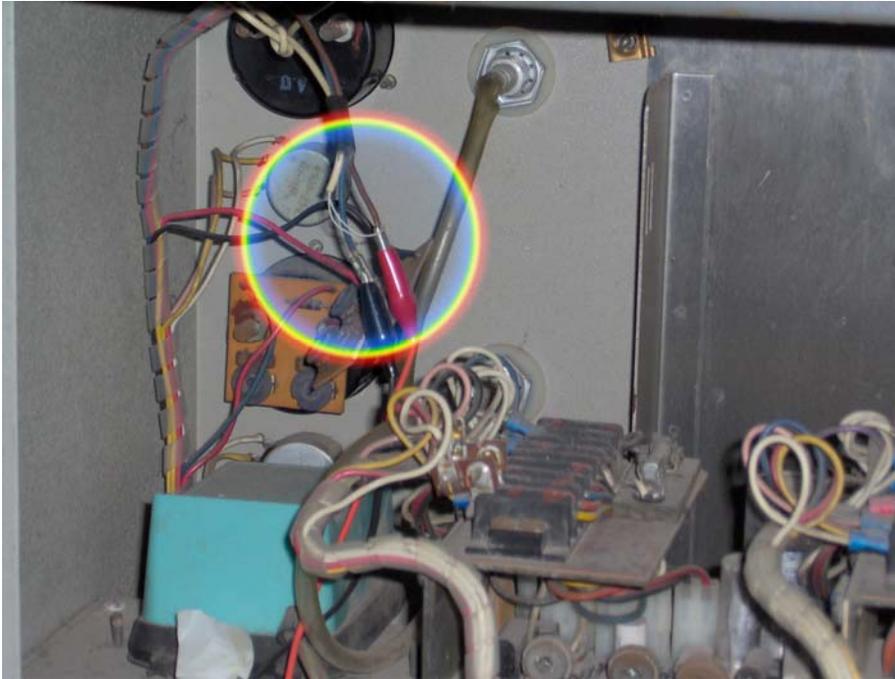


Figura 34. Localización del reactor en el laboratorio



Figura 35. Pantalla de inicio en la modelación en tres dimensiones de la reacción

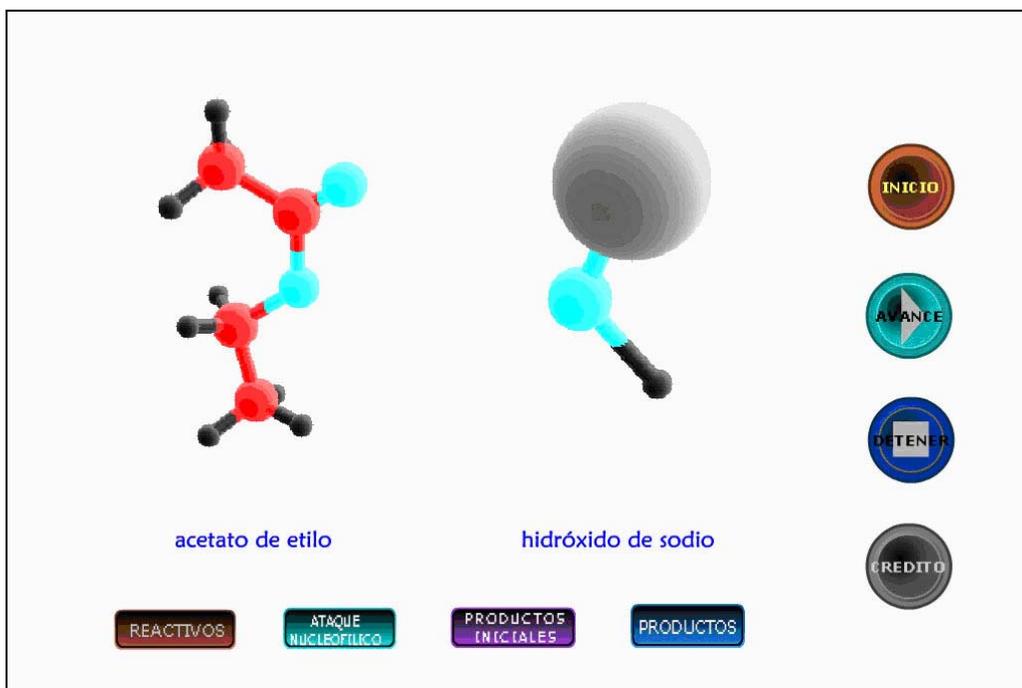


Figura 36. Secuencia de imágenes de la descomposición del intermediario tetraédrico en la hidrólisis alcalina del acetato de etilo

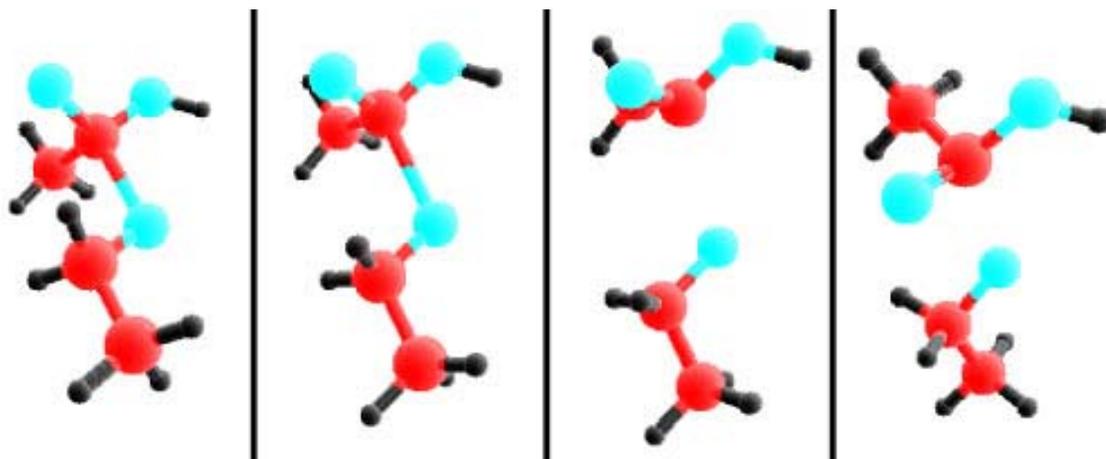


Figura 37. Créditos finales del modelo tridimensional de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo

