



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

**CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y LA CINÉTICA DE LA
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CLORATO DE POTASIO CATALIZADA CON DIÓXIDO
DE MANGANESO EN UN SISTEMA HETEROGÉNEO**

Edgar Daniel Vallejo Celada
Asesorado por el Ing. William Eduardo Fagiani Cruz

Guatemala, junio de 2016

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y LA CINÉTICA DE LA
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CLORATO DE POTASIO CATALIZADA CON DIÓXIDO
DE MANGANESO EN UN SISTEMA HETEROGÉNEO**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

EDGAR DANIEL VALLEJO CELADA

ASESORADO POR EL ING. WILLIAM EDUARDO FAGIANI CRUZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, JUNIO DE 2016

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL I	Ing. Angel Roberto Sic García
VOCAL II	Ing. Pablo Christian de León Rodríguez
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Raúl Eduardo Ticún Córdova
VOCAL V	Br. Henry Fernando Duarte García
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magalí Herrera López

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
EXAMINADOR	Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada
EXAMINADOR	Ing. Carlos Salvador Wong Davi
EXAMINADORA	Inga. Cinthya Patricia Ortiz Quiroa
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magalí Herrera López

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

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

**CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y LA CINÉTICA DE LA
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CLORATO DE POTASIO CATALIZADA CON DIÓXIDO
DE MANGANESO EN UN SISTEMA HETEROGÉNEO**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 24 de noviembre de 2014.



Edgar Daniel Vallejo Celada

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

Guatemala, 8 de marzo de 2016

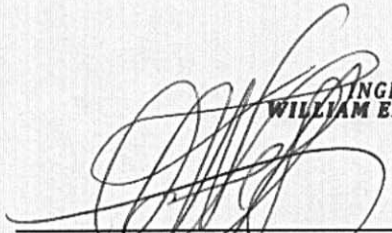
Ingeniero
Carlos Salvador Wong Davi
Director de Escuela de Ingeniería Química

Estimado Ing. Carlos Wong

Le deseo muchos éxitos en sus actividades diarias y en cada uno de los aspectos laborales en los cuales desempeña.

Por medio de la presente hago de su conocimiento que el informe final de Trabajo de Graduación titulado: *Caracterización del equilibrio termodinámico y la cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo*, del estudiante de la escuela de Ingeniería Química **Edgar Daniel Vallejo Celada**, identificado con el número de carné **201114631**, ha sido revisado y aprobado por mi persona bajo los criterios considero adeptos para el informe final de Trabajo de Graduación según los requerimientos de la Escuela de Ingeniería Química.

Atentamente


INGENIERO QUÍMICO
WILLIAM EDUARDO FAGIANI CRUZ
COL. 1734

Ing. William Eduardo Fagiani Cruz
Catedrático de la Escuela de Ingeniería Química
Asesor



Guatemala, 09 de mayo de 2016.
Ref. EIQ.TG-IF.026.2016.

Ingeniero
Carlos Salvador Wong Davi
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Wong:

Como consta en el registro de evaluación del informe final EIQ-PRO-REG-007 correlativo **096-2014** le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por el estudiante universitario: **Edgar Daniel Vallejo Celada**.
Identificado con número de carné: **2011-14631**.
Previo a optar al título de **INGENIERO QUÍMICO**.

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y LA CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CLORATO DE POTASIO CATALIZADA CON DÍOXIDO DE MANGANESO EN UN SISTEMA HETEROGÉNEO

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **William Eduardo Fagiani Cruz**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"

Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo





Ref.EIQ.TG.036.2016

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **EDGAR DANIEL VALLEJO CELADA** titulado: **"CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y LA CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CLORATO DE POTASIO CATALIZADA CON DIÓXIDO DE MAGANESO EN UN SISTEMA HETEROGÉNEO"**. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

"Id y Enseñad a Todos"

Ing. Carlos Salvador Wong Dav
Director
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, junio 2016

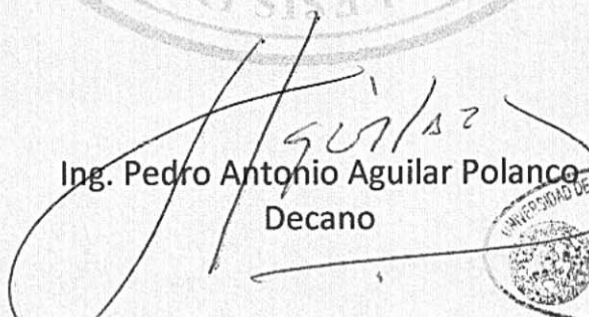
Cc: Archivo
CSWD/ale

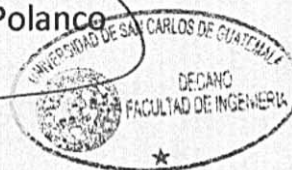


DTG. 281.2016

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y LA CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CLORATO DE POTASIO CATALIZADA CON DIÓXIDO DE MANGANESO EN UN SISTEMA HETEROGÉNEO**, presentado por el estudiante universitario: **Edgar Daniel Vallejo Celada**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:


Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
Decano



Guatemala, junio de 2016

/gdech

ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Por ser la fuente de iluminación, sabiduría y protección en mi vida y carrera profesional.
Mi madre	Por ser mi guía y motivación para superarme cada día en todos los aspectos de mi vida, por su amor incondicional, paciencia, comprensión y apoyo para convertirme en la persona que soy hoy en día.
Mi padre	Por su amor incondicional y ejemplo como padre y hombre profesional en el desarrollo de mi vida.
Mis hermanos	Ana Leslie y Julio Roberto Vallejo, por su cariño y apoyo incondicional, por ser mis ejemplos de superación y estar en cada paso de mi vida.
Mis sobrinos	Roberto, María Andrea y Ana Sofía, por su cariño incondicional y por ser la motivación para llegar a ser un ejemplo para ellos.
Mis cuñados	Roberto Romero y Marilyn Santos, por apoyarme en cada aspecto de mi vida desde que han formado parte de mi núcleo familiar.

Mis abuelos

Por su cariño, consejos y apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida, así como su guía y sabiduría.

Familia Valdez Celada

Por brindarme todo su apoyo, cariño y ser un ejemplo de humildad, perseverancia y compasión.

AGRADECIMIENTOS A:

**Universidad de San
Carlos de Guatemala**

Por darme la oportunidad de formarme como profesional con los más altos estándares éticos y educativos.

Facultad de Ingeniería

Por brindarme todas las herramientas necesarias para formarme en el ámbito de la ingeniería.

**Área de Físicoquímica,
EIQ**

Por darme la oportunidad de formarme y desarrollarme en el ámbito profesional.

**Mis amigos de la
infancia**

José Pablo Alvarado, Elder Fuentes, Erick Solares Herrera, Mario Vega Ricaurte, Francisco Cardona y Raúl García, por demostrarme que la verdadera amistad existe y formar parte esencial en cada etapa de mi vida.

Mis amigos

Nadya Figueroa, José Jorge Mejía, Emilia Pontacq, Pablo Obregón, Obed Orozco, Ronald Mendizábal, Juan Chajón, Mario Sosa y Carlos Mendoza, por todo su cariño, consejos, apoyo incondicional y ejemplo a lo largo de la carrera, sin ustedes la vida universitaria no hubiera sido la misma y mi vida personal no estaría llena de felicidad.

Ing. William Fagiani

Por su asesoría en la elaboración de mi trabajo de graduación, así como su amistad y apoyo en mi desarrollo laboral y personal.

Ing. César Ariel Villela

Por sus consejos, amistad y apoyo en mi desarrollo personal y laboral, así como su guía en diferentes aspectos de mi vida profesional y personal.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	XI
GLOSARIO	XV
RESUMEN.....	XIX
OBJETIVOS.....	XXI
Hipótesis.....	XXII
INTRODUCCIÓN	XXIII
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. Introducción a las reacciones químicas	7
2.1.1. Teorías de las reacciones químicas	7
2.1.1.1. Teoría de las colisiones	7
2.1.1.2. Teoría del complejo activado.....	8
2.1.2. Reacciones de descomposición química.....	8
2.2. Equilibrio termodinámico	8
2.3. Regla de las fases	12
2.3.1. Regla de las fases en sistemas sin transformaciones químicas.....	13
2.3.2. Regla de las fases en sistemas con transformaciones químicas.....	15
2.3.3. Regla de las fases aplicada a un sistema heterogéneo de descomposición térmica de clorato de potasio	16

2.4.	Cinética de reacciones químicas	16
2.4.1.	Velocidad de reacción	16
2.4.2.	Ley de la velocidad.....	17
2.4.2.1.	Velocidad de reacción específica o constante de velocidad de reacción	17
2.4.2.2.	Definición de la ley de la velocidad	17
2.4.3.	Catálisis.....	18
2.4.3.1.	Procesos catalíticos homogéneos.....	18
2.4.3.2.	Procesos catalíticos heterogéneos.....	18
2.4.3.2.1.	Pasos de un proceso catalítico heterogéneo...	19
2.4.4.	Enfoque Langmuir-Hinshelwood para procesos catalíticos heterogéneos.....	19
2.4.5.	Síntesis de la ley de velocidad, el mecanismo y el paso limitante de velocidad mediante un mecanismo con cinética de Langmuir- Hinshelwood.....	20
2.4.5.1.	Adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador	21
2.4.5.2.	Reacción superficial	21
2.4.5.2.1.	Sitio único.....	22
2.4.5.2.2.	Sitio dual	22
2.4.5.2.3.	Eley-Rideal.....	22
2.4.5.3.	Desorción del reactivo sobre la superficie del catalizador	23
2.4.5.4.	El paso que limita la velocidad	23
2.5.	Reactores químicos.....	23
2.5.1.	Balance molar en un sistema	24
2.5.2.	Reactores intermitentes o <i>batch</i> (por lotes).....	26

3.	DISEÑO METODOLÓGICO	29
3.1.	Variables.....	29
3.1.1.	Variables de diseño del reactor <i>batch</i> (por lotes) para la descomposición térmica del clorato de potasio	29
3.1.2.	Variables de caracterización del equilibrio termodinámico y cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio	30
3.2.	Delimitación del campo de estudio	30
3.2.1.	Área de conocimiento	31
3.2.2.	Proceso	31
3.2.3.	Etapas del proceso.....	31
3.2.4.	Ubicación.....	31
3.2.5.	Clima	32
3.2.6.	Viabilidad.....	32
3.3.	Recursos humanos disponibles.....	32
3.4.	Recursos materiales disponibles.....	33
3.4.1.	Equipos auxiliares.....	33
3.4.2.	Instrumentos de medición.....	33
3.4.3.	Cristalería TC/TD.....	33
3.4.4.	Reactivos.....	34
3.4.5.	Materiales	34
3.5.	Técnica cualitativa y cuantitativa	34
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información	35
3.6.1.	Metodologías y procedimientos para la recolección de la información	35
3.6.1.1.	Metodología experimental para el diseño y la construcción del reactor intermitente de acero inoxidable	36

3.6.1.2.	Metodología experimental para la determinación de la ley de velocidad experimental de la reacción.....	38
3.6.2.	Metodologías y procedimientos para el ordenamiento de la información	40
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información.....	41
3.7.1.	Tabulación de la información y datos experimentales obtenidos.....	41
3.7.2.	Ordenamiento de la información y datos experimentales obtenidos.....	42
3.7.3.	Procesamiento de la información y datos experimentales obtenidos.....	42
3.7.3.1.	Metodología de cálculo para obtención de curvas de concentración en función del tiempo a partir de mediciones de presión	42
3.7.3.2.	Metodología de cálculo para la obtención de los parámetros del equilibrio termodinámico mediante el método Unifac	44
3.7.3.3.	Descripción de metodología de cálculo para la estimación de la ley de velocidad de la reacción	46
3.8.	Análisis estadístico.....	47
3.9.	Plan de análisis de resultados.....	47
3.9.1.	Métodos y modelos de los datos según tipo de variables	47
3.9.2.	Programas a utilizar para análisis de datos.....	48

4.	RESULTADOS	49
4.1.	Diseño y construcción del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo.....	49
4.2.	Equilibrio termodinámico de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo	56
4.3.	Modelo de la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo.....	58
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
5.1.	Análisis del diseño y construcción del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.....	59
5.2.	Análisis del equilibrio termodinámico de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.....	61
5.3.	Análisis del modelo de la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.....	63
	CONCLUSIONES	67
	RECOMENDACIONES.....	69
	BIBLIOGRAFÍA.....	71
	APÉNDICES	73

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1. Volumen de control de un sistema para la elaboración de un balance de moles 24
2. Diagrama de flujo de la metodología experimental para el diseño y la construcción del reactor intermitente de acero inoxidable..... 37
3. Diagrama de flujo de la metodología experimental para la determinación de la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso 38
4. Diagrama de flujo de la metodología de cálculo para la obtención de curvas de concentración en función del tiempo a partir de mediciones de presión 43
5. Diagrama de flujo de la metodología de cálculo para la obtención de los parámetros del equilibrio termodinámico mediante el método Unifac..... 44
6. Plano del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: cubierta superior de la tapa del reactor..... 50
7. Plano del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: cubierta inferior de la tapa del reactor..... 51
8. Plano del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: morfología de la cubierta superior e inferior de la tapa del reactor 52

9.	Planos del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: área de reacción y cubierta superior e inferior.....	53
10.	Planos del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: vista de planta.....	54
11.	Planos del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: vista frontal del reactor.....	55
12.	Constante de equilibrio en función de la temperatura para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.....	56
13.	Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.....	57

TABLAS

I.	Definición de las variables de diseño del reactor <i>batch</i> (por lotes) para la descomposición térmica del clorato de potasio.....	29
II.	Definición de las variables de evaluación de funcionamiento del reactor <i>batch</i> (por lotes) y estimación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica del clorato de potasio	30
III.	Formato de tabulación de datos experimentales	41
IV.	Formato de observaciones cualitativas de la experimentación.....	42
V.	Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs promedio de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.....	57

- VI. Modelo de la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.. 58

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
\hat{a}_{KClO_3}	Actividad del clorato de potasio
\hat{a}_{KCl}	Actividad del cloruro de potasio
L_i	Área fraccional evaluada en reparto
q_i	Área molecular del componente i
q_j	Área molecular del componente j
e_{ki}	Área parcial por grupo estructural
θ_k	Área relativa por especie en la iteración k
θ_m	Área relativa por especie en la iteración m
ε	Avance de la reacción química
γ_i^C	Coefficiente de actividad combinatorio
γ_{KClO_3}	Coefficiente de actividad del clorato de potasio
γ_{KCl}	Coefficiente de actividad del cloruro de potasio
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
γ_i^R	Coefficiente de actividad residual
ϕ	Coefficiente de fugacidad
ν_i	Coefficiente estequiométrico del componente i
ν_i	Coefficiente estequiométrico del componente i
C_{O_2}	Concentración de oxígeno
K_D	Constante de desorción
K	Constante de equilibrio
K_{AD}	Constante de equilibrio de adsorción
K_{RS}	Constante de equilibrio de reacción de superficie
R	Constante de los gases ideales

τ_{mk}	Energía funcional de mezcla
ΔG	Energía libre de Gibbs
β_{mk}	Energía parcial molar por especie
ω	Factor acéntrico de Pitzer
Z	Factor de compresibilidad
x_{KClO_3}	Fracción molar de clorato de potasio
x_{KCl}	Fracción molar de cloruro de potasio
x_j	Fracción molar del componente especie j
x_i	Fracción molar del componente i
n	Moles
n_{O_2}	Moles de oxígeno
$n_{O_2}^{\circ}$	Moles de oxígeno al inicio
n_i	Moles del componente i
n_i°	Moles del componente i al inicio
n_T	Moles totales
a_{mk}	Parámetro de interacción energética a
Q_k	Parámetro de interacción energética Q
R_k	Parámetro de interacción energética R
$v_k^{(i)}$	Parámetro de interacción energética v
P	Presión
P_C	Presión crítica
P°	Presión estándar
P_R	Presión reducida
B^0	Primera función del segundo coeficiente virial
B^1	Segunda función del segundo coeficiente virial
B	Segundo coeficiente virial reducido
T	Temperatura
T_C	Temperatura crítica
T_R	Temperatura reducida

r	Velocidad de reacción
V	Volumen
J_i	Volumen fraccional evaluado en reparto
r_i	Volumen molecular relativo del componente <i>i</i>

GLOSARIO

Actividad	Medida de una concentración efectiva de una especie química en un sistema.
Avance de reacción	Cantidad molar de consumo y formación molar de los componentes de una reacción química en un punto de tiempo de la misma.
Catálisis	Proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química mediante un catalizador.
Catálisis heterogénea	Tipo de catálisis que se produce cuando el catalizador está en una fase diferente a los reactivos y productos.
Catalizador	Sustancia que acelera la velocidad de una reacción química, interactuando únicamente en pasos intermedios de su mecanismo de reacción.
Coeficiente estequiométrico	Número de moléculas de un determinado tipo que participan en una reacción química.
Descomposición térmica	Reacción química en la cual se producen dos o más sustancias de estructura química más simple, por medio de la adición de calor a la reacción.

Equilibrio	Estado de un sistema en el cual no se observan Cambios a nivel macroscópico a lo largo del tiempo.
Fugacidad	Medida de una presión efectiva o corregida de una especie química en un sistema.
Ley de velocidad	Ecuación matemática mediante la cual se expresa la velocidad de una reacción química.
Linealización	Proceso matemático por el cual se realiza una aproximación lineal, a una función, en un punto dado.
Mecanismo de reacción	Conjunto de estados o pasos por los cuales pasa una reacción química para llevarse a cabo.
Reacción química	Proceso termodinámico en el cual una o más sustancias se transforma en otra sustancia por medio químico.
Reactor químico	Equipo en el cual se da una reacción química, diseñado para maximizar la conversión y selectividad de la reacción.
Repetición	Realización de un proceso bajo las mismas condiciones por dos o más veces.
Sistema heterogéneo	Sistema termodinámico formado por dos o más fases que interactúan entre sí.

Síntesis química

Proceso por el cual se producen compuestos químicos a partir de simples o precursores químicos.

Velocidad de reacción

Cantidad de sustancia que se transforma en una determinada reacción por unidad de tiempo y volumen.

RESUMEN

En la investigación experimental, presentada a continuación, se realizó la caracterización del equilibrio termodinámico. Así como la cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo.

Esto se realizó mediante el diseño y construcción de un reactor intermitente de acero inoxidable, para realizar descomposiciones térmicas a temperaturas mayores a 400 °C con capacidad de monitoreo de presión y temperatura.

Se evaluó la reacción empleando una única cantidad de clorato de potasio, variando la cantidad de dióxido de manganeso en la reacción, estableciendo la presión y temperatura del oxígeno producido en un intervalo de 6 minutos. Los datos obtenidos se utilizaron para estimar la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs mediante el modelo Unifac y la correlación generalizada de Lee-Kesler para establecer parámetros reales de los reactantes y productos.

Asimismo se determinó la ley de la velocidad de la reacción catalítica heterogénea, mediante un mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood empleando el método de Lineweaver-Burk y regresión no lineal.

Mediante la evaluación realizada se determinó que la constante de equilibrio, con un valor de 994,34, evidencia que se favorece la formación de oxígeno al aumentar la temperatura de la reacción. La energía libre de Gibbs,

con un valor promedio de 30 768,57 J/mol, evidencia que la reacción tiene mayores requerimientos de energía potencial (químicamente hablando) al aumentar la temperatura, presentando un aumento drástico a partir de 650 °C lo que conlleva a un mayor favorecimiento en la concentración efectiva del oxígeno.

Mediante el mecanismo cinético de reacción de Langmuir-Hinshelwood se determinó la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso. En ella, el paso elemental limitante de la reacción es la desorción del oxígeno.

La investigación se realizó en la ciudad de Guatemala a una temperatura entre 22-24 °C y a una presión atmosférica de 0,84 atmósferas.

OBJETIVOS

General

Caracterizar el equilibrio termodinámico y la cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo.

Específicos

1. Diseñar y construir un reactor intermitente de acero inoxidable para realizar descomposiciones térmicas mayores a 400 °C con capacidad de monitoreo de presión y temperatura del reactor.
2. Estimar la constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción heterogénea utilizando el método Unifac para establecer parámetros reales de los reactantes y productos.
3. Estimar la ley de velocidad de la reacción heterogénea mediante un mecanismo cinético de Langmuir-Hinshelwood utilizando el tratamiento de Lineweaver-Burk.

Hipótesis

El reactor alcanzará, por medio de un mechero bunsen, la temperatura de descomposición térmica del clorato de potasio (400 °C) y la presión dentro del reactor alcanzará desde 2,7149 bares hasta 12,79 bares a lo largo del tiempo (con base en la ecuación del gas ideal).

En la caracterización de la reacción, el modelo cinético se ajustará al modelo de Langmuir-Hinshelwood para reacciones heterogéneas. Los parámetros de equilibrio indicarán que la reacción se desplaza hacia los productos y que la reacción se lleva a cabo de manera espontánea.

Hipótesis nula:

La cantidad de catalizador (dióxido de manganeso) utilizada en la reacción de descomposición térmica no afecta significativamente la constante de equilibrio.

Hipótesis alternativa:

La cantidad de catalizador (dióxido de manganeso) utilizada en la reacción de descomposición térmica sí afecta significativamente la constante de equilibrio.

INTRODUCCIÓN

Desde la revolución industrial del siglo XVIII y los diferentes descubrimientos en el área de la Ingeniería Química, se ha llevado a cabo el estudio e industrialización de diferentes procesos químicos.

Estos descubrimientos se basaban en la investigación de diferentes reacciones químicas y su caracterización haciendo uso de una de las ramas más importantes de la química, la Fisicoquímica. Una vez caracterizada una reacción química se podía hacer uso de ella para diferentes procesos, por ejemplo el tratamiento de aguas, producción de bienes, entre otros.

Con el estudio y uso de una reacción química en un proceso específico se llevaba a la industria mediante el escalamiento. Los estudios de las reacciones químicas abarcan desde síntesis orgánicas e inorgánicas, hasta producción industrial de diferentes productos alimenticios, tecnológicos y otros. Haciendo énfasis en la obtención de datos de la velocidad de la reacción, en específico, su ley cinética, y sus parámetros de equilibrio termodinámico.

Como se ha observado, todo esto se basa en la investigación y caracterización de las reacciones químicas. En la actualidad, uno de los entes más respetados en la generación de datos empíricos de diferentes reacciones químicas es el National Institute of Standards and Technology (NIST). El NIST posee desde datos cinéticos de una gran cantidad de reacciones, así como sus parámetros de equilibrio termodinámico. Sin embargo, una de las características más notables, en su base de datos, es que no posee dato alguno sobre reacciones que se lleven a cabo en sistemas heterogéneos, es

decir, en reacciones en las cuales los reactantes y productos estén en diferentes estados de agregación o fases.

La carencia de datos de diferentes reacciones en sistemas heterogéneos, que abarcan gran cantidad de procesos industriales, no favorece la industrialización de un proceso que se base en dicha reacción, puesto que sin estudios previos no se pueden determinar parámetros de producción. Una de las causas de la carencia de estudios de este tipo de reacciones, es la dificultad de análisis y adaptación a modelos matemáticos reales, debido a la complejidad que existe en una reacción de diferentes fases.

Una de estas reacciones es la descomposición térmica del clorato de potasio utilizada en la síntesis de oxígeno. Esta reacción no posee datos previos de su equilibrio termodinámico ni de su cinética en la literatura. Dado esto se propuso llevar a cabo el estudio de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso, estudiando y sentando un precedente en el análisis de las reacciones en sistemas heterogéneos.

1. ANTECEDENTES

En el ámbito educativo, la teoría y la práctica constituyen dos realidades autónomas que gestionan conocimientos de diferente envergadura. En estudio de la ingeniería química en la Universidad de San Carlos de Guatemala, específicamente en el área de Fisicoquímica, esto se solventa mediante un curso magistral que atiende la teoría de la Fisicoquímica y un curso en el cual se experimentan los diferentes fenómenos estudiados en el curso magistral, Laboratorio de Fisicoquímica.

Los Laboratorios de Fisicoquímica se encuentran divididos en el Laboratorio de Fisicoquímica 1 y 2. Estos corresponden a los cursos magistrales Fisicoquímica 1 y 2, respectivamente. Para solventar el enlace teoría-práctica los Laboratorios de Fisicoquímica se encuentran subdivididos en ejes temáticos provenientes del curso magistral respectivo con los cuales se propone una práctica experimental que los estudiantes realizan, para evaluar los diferentes fenómenos de manera vivencial.

En el mes de junio de 2014, el autor de este trabajo de investigación desempeñaba el cargo de docente auxiliar de los cursos de Laboratorio de Fisicoquímica 1 y 2. Durante dicho período, se evaluaron los diferentes ejes temáticos correspondientes a los cursos laboratorio, y la propuesta experimental entregada a los estudiantes para satisfacer el enlace teoría-práctica, mediante el uso del método científico.

Dos de los ejes temáticos evaluados fueron la cinética química y el equilibrio químico. Para el eje temático de cinética química se proponía la

evaluación de la cinética química de la reacción de oxidación-reducción entre el azul de metileno y el ácido ascórbico mediante una técnica espectrofotométrica. Para el eje temático de equilibrio químico se proponía el análisis del equilibrio de la reacción de transesterificación del acetato de etilo catalizada con ácido clorhídrico. Una de las características observadas en ambas propuestas experimentales fue que ambas se realizan en un sistema homogéneo, dígase, de una única fase.

Esto motivo la elaboración del planteamiento de un sistema que permitiera llevar a cabo la evaluación de la cinética y equilibrio de una reacción en sistemas heterogéneos. En la búsqueda de investigaciones previas de la cinética y equilibrio de una reacción en sistema heterogéneo, como la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso, se determinó que no se había realizado investigación alguna en la cual se sentara un precedente de datos cinéticos o de equilibrio de dicha reacción.

En la búsqueda de datos en el sistema web del National Institute of Standards and Technology (NIST) no se encontró dato alguno de la reacción descrita. Por esta razón se buscó realizar un trabajo de investigación en el cual se sentara un precedente. Esto mediante la línea de investigación para que se obtengan datos característicos de la cinética y equilibrio de un sistema heterogéneo. A través de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso, a partir de un reactor construido específicamente para llevar a cabo dicha reacción, haciendo uso de modelos cinéticos y termodinámicos reales.

En el ámbito nacional se han diseñado y construido reactores, principalmente con propósitos docentes los cuales se enuncian a continuación.

Teresa Lisely De León Arana, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala propone, en 1984, con su trabajo de graduación para optar al título de Ingeniera Química: *Evaluación del diseño de un reactor químico tubular tipo laboratorio como recurso docente para la práctica del curso de cinética de procesos químicos*, evaluar y proponer los parámetros de un reactor tubular que se pueda utilizar como recurso docente.

Zaid Jacobo Lou Díaz, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos propone, en julio de 2007, con su trabajo de graduación para optar al título de Ingeniero Químico: *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*, habilita el reactor discontinuo marca NBSC modelo Bioflo30 del Laboratorio de Físicoquímica para estudios de cinética química. Con él caracteriza las variables de funcionamiento del reactor y comparando la conversión experimental de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo. Con este trabajo se rehabilitó un reactor tipo discontinuo, estableciendo las variables cinéticas de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo en dicho reactor. Asimismo, se realizaron correcciones metodológicas para el análisis de la reacción en el reactor rehabilitado.

Diego Bernardo Lainfiesta López, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos propone, en marzo de 2009, con su trabajo de graduación para optar al título de Ingeniero Químico: *Diseño, construcción y evaluación de un reactor flujo pistón de forma helicoidal a escala laboratorio*, elaborar planos detallados de un reactor flujo pistón en forma helicoidal utilizando el software Visio 2003. Esto llevando a cabo la construcción de dicho reactor y evaluando la hidrólisis alcalina del acetato de sodio mediante una técnica conductimétrica en dicho reactor.

Con este trabajo se puso a disposición un reactor flujo pistón de forma helicoidal apropiado para el monitoreo del avance de reacción de la hidrólisis alcalina del acetato de sodio mediante una técnica conductimétrica.

En el ámbito de estudios cinéticos de descomposiciones térmicas alrededor del mundo, se han realizado variados estudios para diferentes propósitos.

Ayala, Daniela A.; Romero, Jorge M. y Jorge, Nelly L. de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturas y Agrimensura (UNNE) de la Universidad Nacional del Nordeste de Argentina proponen con su investigación: *Cinética en fase gaseosa del diperoxido cíclico de acetona*. Este es un estudio experimental y teórico de la cinética en fase gaseosa del diperoxido de acetona (ACDP), mediante la determinación de las concentraciones de ACDP remanentes en sus respectivas reacciones de descomposición térmica aplicando el método del patrón interno en un cromatógrafo marca Hewlett Packard, modelo 5890, serie II Plus, utilizando nitrógeno como gas portador y detector FID a 300 °C.

En los análisis se utilizó una columna capilar de sílice fundida con metilfenilsilicona como fase estacionaria, con programación de temperatura del inyector donde se llevó a cabo la termólisis. Con esto se establecieron los parámetros cinéticos del ACDP, así como los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Amelia A. Espitia y Jennifer J. Lafont del Departamento de Química de la Universidad de Córdoba proponen su estudio: *Cinética y mecanismo de la descomposición térmica del nipecotato de etilo e isonipecotato de etilo*. Se lleva a cabo la termólisis de dos compuestos aún no reportados en la literatura como lo son el nipecotato de etilo e isonipecotato de etilo. Estableciendo con ello los

parámetros cinéticos de la descomposición térmica de ambos reactivos mediante un minireactor químico. Con esto se establecieron todos los parámetros cinéticos de ambos reactivos, cuyo estudio no se había realizado.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Introducción a las reacciones químicas

Una reacción química es todo fenómeno, en el cual una o más especies químicas llamadas reactantes, por efecto de factores energéticos se transforman. Estos modifican su estructura molecular y enlaces químicos para convertirse en una o más especies químicas de distinta identidad llamadas productos.

2.1.1. Teorías de las reacciones químicas

A continuación se explicara las teorías de las reacciones químicas.

2.1.1.1. Teoría de las colisiones

Para que una reacción se lleve a cabo, debe producirse el choque o colisión de las partículas involucradas, siendo estos átomos, moléculas o iones.

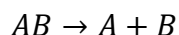
El choque entre las partículas, para que se realice de una manera eficaz debe cumplir dos aspectos. Las partículas reactantes deben tener una energía cinética suficiente para que se realice el reordenamiento de los enlaces y se lleve a cabo la formación de una nueva sustancia y colisionar en una orientación adecuada.

2.1.1.2. Teoría del complejo activado

Cuando las moléculas reactantes de una reacción se aproximan, experimentan una deformación que en el choque, dan lugar a un estado intermedio altamente energizado y de corta duración conocido como el complejo activado. La energía de activación es toda aquella energía adicional que las moléculas reactantes necesitan para que al colisionar, formen el complejo activado.

2.1.2. Reacciones de descomposición química

En las reacciones de descomposición, un compuesto se separa en dos elementos o compuestos más sencillos. Las reacciones de descomposición se describen de la siguiente manera:



Las reacciones de descomposición se pueden realizar ya sea por adición de energía térmica o eléctrica. A la reacción de descomposición que se realiza por efectos de energía térmica se les conoce como descomposición térmica.

La descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se encuentra descrita por la siguiente reacción química:



2.2. Equilibrio termodinámico

Equilibrio es una palabra que denota una condición estática, es decir, la ausencia de un cambio. En termodinámica significa no solo la ausencia de un

cambio, sino de cualquier tendencia hacia el cambio en una escala macroscópica. De esta manera existe un sistema en equilibrio bajo la condición de que no puede ocurrir en él ningún cambio de estado.

Una relación fundamental, para una propiedad en sistemas, de una sola fase que proporciona una expresión para la diferencial total de la energía de Gibbs, está definida de la siguiente manera:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad [\text{Ec. 1}]$$

La relación general entre un cambio diferencial, en función de la coordenada de reacción, se define mediante el siguiente enunciado matemático:

$$dn_i = v_i d\varepsilon \quad [\text{Ec. 2}]$$

Si ocurren cambios en los números de mol n_i como resultado de una sola reacción química en un sistema cerrado, enseguida cada dn_i puede, mediante la ecuación [Ec. 1], sustituirse por la expresión $v_i d\varepsilon$ de la siguiente manera:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i v_i d\varepsilon \quad [\text{Ec. 3}]$$

Puesto que nG se considera una función de estado, el lado derecho de la ecuación anterior es una expresión diferencial exacta; de donde:

$$\sum_i \mu_i v_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} = \left[\frac{\partial(G^t)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P}$$

En estos términos, la cantidad $\sum_i \mu_i \nu_i$ representa en general, la rapidez de cambio de la energía de Gibbs total del sistema con respecto a la coordenada de la reacción a T y P constantes. Esta cantidad en el estado de equilibrio es cero. En consecuencia, un criterio de equilibrio de la reacción química es:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad [\text{Ec. 4}]$$

La definición de fugacidad de una especie en solución se encuentra dada por el siguiente enunciado matemático:

$$\mu_i = \Gamma_{i(T)} + RT \ln \hat{f}_i$$

Esta misma definición en un estado estándar se escribe:

$$G_i^\circ = \Gamma_{i(T)} + RT \ln f_i^\circ$$

La diferencia entre las dos ecuaciones anteriores es:

$$\mu_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad [\text{Ec. 5}]$$

Al combinar las ecuaciones (4) y (5) para eliminar μ_i genera para el estado de equilibrio de una reacción química:

$$\sum_i \nu_i \left[G_i^\circ + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right) \right] = 0$$

$$\sum_i \nu_i G_i^\circ + RT \sum_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{\nu_i} = 0$$

$$\ln \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{\nu_i} = \frac{-\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT}$$

Donde \prod_i significa la multiplicación de todas las especies i presentes. En forma exponencial, la ecuación será:

$$K = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} \quad [\text{Ec. 6}]$$

De acuerdo con la definición del coeficiente de actividad, la fugacidad parcial se encuentra definida por:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$$

La relación de fugacidades ahora se puede expresar como:

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^\circ} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad [\text{Ec. 7}]$$

La fugacidad en su concepto de origen para un fluido real, se define como:

$$G_i = \Gamma_{i(T)} + RT \ln f_i$$

La definición anterior se escribe dos veces. Una para la temperatura T y presión P , y segundo para la misma temperatura, pero para la presión del estado estándar. La diferencia entre ambas ecuaciones es:

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)$$

Mediante la definición termodinámica de la energía de Gibbs $dG = VdP - SdT$ y la integración de ésta ecuación a temperatura constante para un cambio de estado desde P° a P , se obtiene:

$$G_i - G_i^\circ = \int_{P^\circ}^P V_i dP$$

Y sustituyendo la expresión $G_i - G_i^\circ$ se obtiene como resultado

$$RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) = \int_{P^\circ}^P V_i dP$$

Puesto que V_i cambia poco con la presión para líquidos (y sólidos), la siguiente expresión se aproxima muy bien a la integral desde P° hasta P :

$$\ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) = \frac{V_i(P-P^\circ)}{RT} \quad [\text{Ec. 8}]$$

De esta manera, utilizando las ecuaciones (6), (7) y (8) se escribe:

$$\prod_i (x_i \gamma_i)^v = K e^{\left[\frac{P^\circ - P}{RT} \sum_i (v_i V_i) \right]}$$

Excepto para presiones altas, el término exponencial es cercano a la unidad y puede omitirse. En consecuencia:

$$\begin{aligned} \prod_i (x_i \gamma_i)^v &= K \\ \prod_i (\hat{a}_i)^v &= K \end{aligned} \quad [\text{Ec. 9}]$$

El único problema es la determinación de los coeficientes de actividad. Para esto se puede aplicar un método predictivo de coeficientes de actividad, como por ejemplo, el método Unifac.

2.3. Regla de las fases

A continuación se explicarán las reglas de las fases.

2.3.1. Regla de las fases en sistemas sin transformaciones químicas

Una fase es una porción homogénea de un sistema. Para describir el estado de equilibrio de un sistema con varias fases y diversas especies químicas, es posible especificar el número de moles de cada especie en cada una de las fases, además de la temperatura y la presión T y P . Al no existir paredes rígidas o adiabáticas separando las fases, T y P son iguales para todas las fases en equilibrio. Sin embargo, no se especificará el número de moles, ya que la masa de cada fase del sistema no presenta especial interés. La masa o tamaño de cada fase no afecta la posición del equilibrio de fases, ya que esta viene determinada por la igualdad de potenciales químicos, que son variables intensivas.

Para empezar se harán dos suposiciones, que se eliminarán posteriormente: (1) No ocurre ninguna reacción química. (2) Todas las especies químicas están presentes en todas las fases.

Sea C el número de especies químicas diferentes presentes en el sistema, y sea F el número de fases presentes. Según la suposición 2 existen C especies químicas en cada fase, y por lo tanto se obtiene un total de FC fracciones molares. Añadiendo T y P , se obtiene $FC + 2$ variables intensivas para describir el estado intensivo del sistema en equilibrio. Sin embargo, no todas estas $FC + 2$ variables son independientes; existen relaciones entre ellas. Una relación es que las fracciones molares en cada fase han de ser igual a 1.

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_C^\alpha = 1 \quad [\text{Ec. 10}]$$

Donde x_1^α es la fracción molar de la especie 1 en la fase α , y otros. Existe una relación como la [Ec. 1] para cada fase, por lo que se tendrán en total F ecuaciones como ésta. Además de la relación [Ec. 1], se tienen las condiciones de equilibrio. Para el equilibrio material, los potenciales químicos han de cumplir las condiciones del equilibrio de fases siguientes:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots \quad [\text{Ec. 11}]$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots \quad [\text{Ec. 12}]$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad [\text{Ec. 13}]$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \dots \quad [\text{Ec. 14}]$$

Como hay F fases, [Ec. 11] incluye $F-1$ signos de igualdad, y por tanto $F-1$ ecuaciones independientes. Como existen C especies químicas diferentes, hay en total $C(F-1)$ signos de igualdad en el conjunto de ecuaciones comprendidas entre [Ec. 11] y [Ec. 14]. Por lo tanto, existen $C(F-1)$ relaciones independientes entre potenciales químicos. Cada potencial químico es función de T , P y la composición de la fase. De allí que las $C(F-1)$ ecuaciones entre [Ec. 11] y [Ec. 14], proporcionen $C(F-1)$ relaciones simultáneas entre T , P y las fracciones molares, que se pueden resolver para despejar $C(F-1)$ de estas variables, eliminando de esta forma $C(F-1)$ variables intensivas.

Se empezó con $FC+2$ variables intensivas. De ella, se elimina F utilizando [Ec. 11] y $C(F-1)$ utilizando [Ec. 11] a [Ec. 14]. Entonces, el número de variables intensivas independientes (que, por definición es el número de grados de libertad L) es:

$$L = FC + 2 - F - C(F - 1)$$

$$L = C - F + 2 \quad [\text{Ec. 15}]$$

2.3.2. Regla de las fases en sistemas con transformaciones químicas

La regla de las fases se debe modificar para su aplicación en sistemas en los que ocurren reacciones químicas. Las variables de la regla de las fases no cambian. Las mismas ecuaciones de equilibrio de fases se aplican como antes. Sin embargo, un criterio de equilibrio químico proporciona, para cada reacción independiente, una relación adicional que se debe satisfacer en el equilibrio.

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad [\text{Ec. 16}]$$

Puesto que las μ_i son funciones de la temperatura, la presión y las composiciones de fase. La ecuación [Ec. 16] representa una relación que conecta las variables de la regla de fases. Si hay r reacciones químicas independientes en equilibrio dentro del sistema, hay un total de $C(F-1) + r$ ecuaciones independientes que relacionan las variables de la regla de fases. Tomando la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones se obtiene:

$$L = C - F + 2 - r$$

El equilibrio de fase y las ecuaciones de equilibrio de la reacción química son los únicos considerados en el enfoque anterior que interrelacionan las variables de la regla de fases. Sin embargo, en ciertos casos se pueden poner restricciones especiales sobre el sistema, que permitan escribir ecuaciones que sustituyan a las ya consideradas en el desarrollo anterior. Si el número de ecuaciones resultantes a partir de estas restricciones especiales es s , la ecuación resultante se escribiría de la siguiente manera:

$$L = C - F + 2 - r - s \quad [\text{Ec. 17}]$$

2.3.3. Regla de las fases aplicada a un sistema heterogéneo de descomposición térmica de clorato de potasio

En una descomposición térmica de clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso, donde el dióxido de manganeso no interviene en la ecuación química total, se tienen tres especies, pero solo dos fases: una mezcla de cloruro de potasio y clorato de potasio sólida y oxígeno en fase gaseosa. Además, se impone una restricción especial por el requisito de que el sistema se forme por descomposición de clorato de potasio. Aplicando la ecuación [Ec. 17] se obtiene:

$$L = 3 - 2 + 2 - 1 - 1$$

$$L = 1$$

Por lo tanto, el sistema de descomposición térmica de clorato de potasio catalizada por dióxido de manganeso posee únicamente un grado de libertad, por lo que, para definir el sistema es necesaria únicamente una variable.

2.4. Cinética de reacciones químicas

Es la unidad de la fisicoquímica que se encarga del estudio de la velocidad a la que suceden las reacciones químicas. Además de los factores que influyen en ella y el mecanismo de reacción a través del cual los reactivos se transforman en productos.

2.4.1. Velocidad de reacción

Esta indica con qué rapidez se consume una cierta cantidad de moles de una especie química para transformarse en otra especie química. Esto sucede

cuando un número detectable de moléculas de una o más especies han perdido su identidad y han asumido una nueva forma. Esto por un cambio en el tipo o número de átomos en el compuesto, o por un cambio en la estructura o configuración de dichos átomos. Por lo tanto, en una reacción química no existe creación ni destrucción de la masa, únicamente transformación de la identidad de la misma, mediante una serie de mecanismos de reacción.

La velocidad de una reacción suele medirse a partir del aumento o disminución de la concentración de una de las especies químicas en un intervalo de tiempo. Esta suele interpretarse como el número de moles que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de volumen.

2.4.2. Ley de la velocidad

Se define como la cantidad de sustancia que se transforma en una determinada reacción por unidad de volumen y tiempo.

2.4.2.1. Velocidad de reacción específica o constante de velocidad de reacción

Es una constante que es propia de cada reacción. Esta constante es el resultado de considerar los efectos de variación en la velocidad de una reacción debido a la temperatura y presión. Sin embargo, para una reacción química se considera que los efectos de la presión son insignificantes. Por lo tanto, una constante de velocidad se ve afectada por la temperatura.

2.4.2.2. Definición de la ley de la velocidad

La ley de velocidad o ecuación de velocidad de una reacción química es una ecuación algebraica que involucra la concentración o actividades de los

reactivos (y productos cuando es una reacción reversible) de las diversas especies que participan en la reacción y la constante de velocidad de reacción.

$$r = [k_A(T)]f(C_A, C_B, \dots)$$

2.4.3. Catálisis

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio. El catalizador generalmente modifica una velocidad de reacción promoviendo una ruta molecular distinta (mecanismo) para la reacción. El catalizador modifica únicamente la velocidad de una reacción, pero no afecta su equilibrio termodinámico.

2.4.3.1. Procesos catalíticos homogéneos

En los procesos catalíticos homogéneos los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida. La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida. Por ejemplo, la catálisis ácida de la reacción de transesterificación del acetato de etilo con agua para formar ácido acético y etanol.

2.4.3.2. Procesos catalíticos heterogéneos

En la catálisis heterogénea, los reactivos y el catalizador se encuentran en fases distintas. Por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. La catálisis heterogénea es, con mucho, el tipo más importante de catálisis en la industria química, especialmente en la síntesis de muchos compuestos, como por ejemplo en la síntesis de oxígeno. La reacción catalítica heterogénea ocurre en o muy cerca de la interfase entre el fluido y el

sólido. La separación completa de la mezcla de producto fluido y catalizador sólido hace que la catálisis heterogénea sea atractiva desde el punto de vista económico. Esto en particular porque muchos catalizadores son bastante valiosos y es necesario reutilizarlos.

2.4.3.2.1. Pasos de un proceso catalítico heterogéneo

Los pasos de una reacción catalítica se definen de la siguiente manera:

- Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos del seno del fluido a la superficie externa de la partícula del catalizador.
- Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna.
- Adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.
- Reacción sobre la superficie de catalizador.
- Desorción de los productos de la superficie.
- Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
- Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

2.4.4. Enfoque Langmuir-Hinshelwood para procesos catalíticos heterogéneos

El proceso para determinar los mecanismos catalíticos y heterogéneos suele llamarse enfoque Langmuir-Hinshelwood, porque se deriva de conceptos propuestos por Hinshelwood, basados en los principios de Langmuir para

adsorción. Consta de una primera suposición de una secuencia de pasos en la reacción.

Al escribir la secuencia se elige entre mecanismos como adsorción molecular o atómica y reacción en sitio único o dual. A continuación se escriben leyes de velocidad para los pasos individuales, asumiendo que todos los pasos son reversibles. Por último, se postula un paso limitante de la velocidad, en tanto que los pasos que no limitan la velocidad se emplean para eliminar todos los términos dependientes de la cobertura.

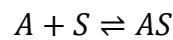
La suposición más cuestionable al aplicar dicha técnica para obtener la ley de velocidad es la hipótesis de que la actividad de la superficie hacia las reacciones de adsorción, desorción o superficiales es independiente de la cobertura. Por ende es decir, la superficie es esencialmente uniforme por lo que respecta a los diversos pasos de la reacción.

2.4.5. Síntesis de la ley de velocidad, el mecanismo y el paso limitante de velocidad mediante un mecanismo con cinética de Langmuir-Hinshelwood

El mecanismo con cinética de Langmuir-Hinshelwood debe proponer tres pasos esenciales en el mecanismo: la adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador, la reacción superficial y la desorción del reactivo sobre la superficie del catalizador. Uno de estos pasos delimita la velocidad de reacción, con base en la definición de la ley de velocidad.

2.4.5.1. Adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador

Un sitio activo denota un sitio que está vacío o una vacancia, es decir, no está ocupado por un átomo, una molécula o un complejo adsorbido sobre él. La combinación de S con un reactivo indica que hay una especie adsorbida sobre el sitio S. La especie puede ser un átomo, una molécula o alguna otra combinación de átomos, dependiendo del caso. En consecuencia, la adsorción de una especie A sobre el sitio S se representa de la siguiente manera:



La concentración molar total de sitios activos por unidad de masa de catalizador es igual al número de sitios activos por unidad de masa, dividido entre el número de Avogadro C_T (mol/g_{cat}). La concentración molar de sitios vacíos (C_v) es el número de sitios vacíos por unidad de masa de catalizador dividida entre el número de Avogadro. Mientras que C_{iS} denota la concentración superficial de sitios ocupados por la especie i. En consecuencia, el balance de masa de sitios activos conocido como balance del sitio resulta de la siguiente manera:

$$C_T = C_v + \sum_i C_{iS}$$

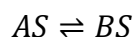
El balance del sitio se utilizará para realizar las sustituciones correspondientes. Esto para llegar a la ecuación de velocidad final del paso de adsorción del reactivo en la superficie del catalizador.

2.4.5.2. Reacción superficial

A continuación se describe la reacción superficial.

2.4.5.2.1. Sitio único

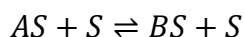
La reacción de superficie puede ser un mecanismo de sitio único, en el que solo el sitio, en el cual el reactivo se adsorbe, participa en la reacción. Por ejemplo, una molécula adsorbida de A puede isomerizarse o descomponerse directamente sobre el sitio con el cual está unida, como se muestra a continuación:



Con base en este mecanismo se sintetiza la ley de velocidad.

2.4.5.2.2. Sitio dual

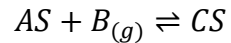
La reacción superficial puede ser un mecanismo de sitio dual, en el cual el reactivo adsorbido interacciona con otro sitio (ya sea, ocupado o sin ocupar) para formar el producto, mediante una reacción genérica de la siguiente manera:



En ella, con base en este mecanismo se sintetiza la ley de velocidad. En ocasiones se dice que las reacciones que incluyen mecanismo de sitio único o dual, tienen cinéticas de Langmuir-Hinshelwood.

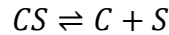
2.4.5.2.3. Eley-Rideal

El tercer mecanismo es la reacción entre una molécula adsorbida y una molécula en fase gaseosa, resultando en la reacción genérica de la siguiente manera:



2.4.5.3. Desorción del reactivo sobre la superficie del catalizador

Los productos de la reacción superficial adsorbidos sobre la superficie experimentan desorción subsecuente hacia fase gaseosa. Para la desorción de una especie, por ejemplo C, el mecanismo se propone de la siguiente manera:



2.4.5.4. El paso que limita la velocidad

Cuando se efectúan reacciones heterogéneas en estado estable, las tasas de los tres pasos de reacción en serie (adsorción, reacción superficial y desorción) son iguales la una a la otra.

Para determinar el paso que limita la velocidad se postula un paso limitante de la velocidad, en tanto que los pasos que no limitan la velocidad se emplean para eliminar todos los términos dependientes de la cobertura. Este paso se debe asumir. Generalmente se utiliza la reacción superficial, ya que más del 75 % de las reacciones heterogéneas no limitadas por la difusión son limitadas por la reacción superficial.

2.5. Reactores químicos

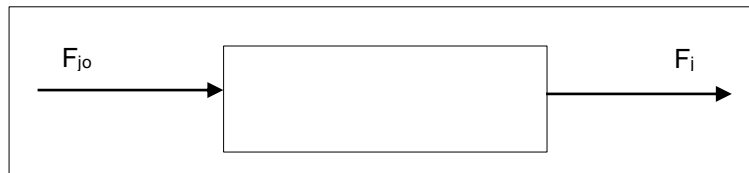
Son equipos diseñados para llevar a cabo una cierta reacción química. Están diseñados para maximizar el grado de conversión y obtención de producto deseado.

2.5.1. Balance molar en un sistema

Un balance de moles significa equilibrio entre las cantidades entrantes y salientes de especies químicas en un sistema químico. Generalmente, este se hace en los puntos de entrada y salida de un sistema químico.

Realizando el balance de moles en un sistema se debe definir las fronteras del sistema. El volumen encerrado por las fronteras del sistema se conoce como volumen del sistema. Realizando un balance de moles de una especie j en un volumen del sistema:

Figura 1. **Volumen de control de un sistema para la elaboración de un balance de moles**



Fuente: elaboración propia.

En el que un balance de moles para la especie j en cualquier instante del tiempo, t , se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left[\begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{flujo de } j \text{ que entra} \\ \text{al sistema} \\ \text{(moles por tiempo)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{flujo de } j \text{ que sale} \\ \text{al sistema} \\ \text{(moles por tiempo)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{generación de } j \text{ por} \\ \text{reacción química} \\ \text{dentro del sistema} \\ \text{(moles por tiempo)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{velocidad de acumulación} \\ \text{de } j \text{ dentro del sistema} \\ \text{(moles por tiempo)} \end{array} \right]$$

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} = \text{Acumulación}$$

$$F_{j0} - F_j + E_j = \frac{dN_j}{dt}$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación general de balance, donde N_j representa el número de moles de la especie j en el sistema en el tiempo t . Si todas las variables del sistema (por ejemplo, temperatura, actividad catalítica, concentración de la especie química) son espacialmente uniformes en todo el volumen del sistema, la velocidad de generación de la especie j , E_j , es solo el producto del volumen de reacción V , por la velocidad de formación de la especie j , r_j :

$$E_j = r_j \cdot V$$

Suponiendo ahora que la velocidad de formación de la especie j para la reacción varía con la posición dentro del volumen del sistema. Es decir, tiene un valor r_{j1} en el lugar 1, que está rodeada por el volumen pequeño ΔV_1 . Dentro de este la velocidad es uniforme: de manera similar, la velocidad de reacción tiene el valor r_{j2} en el lugar 2 y un volumen asociado ΔV_2 .

La velocidad de generación (ΔE_1), en términos de r_{j1} y el subvolumen (ΔV_1), está definida por:

$$\Delta E_1 = r_{j1} \cdot \Delta V_1$$

Se pueden escribir expresiones similares para ΔE_2 y los otros subvolúmenes del sistema. La velocidad total de generación dentro del volumen del sistema es la suma de todas las velocidades de generación. Por lo que se puede definir mediante una integral de la siguiente manera:

$$E_j = \int r_j dV$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de general balance molar de un sistema químico se obtiene:

$$F_{j0} - F_j + \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

Esta ecuación es a partir de la cual se pueden desarrollar ecuaciones de diseño de diversos tipos de reactores industriales: discontinuo, semicontinuo y de flujo continuo.

2.5.2. Reactores intermitentes o *batch* (por lotes)

Estos se emplean para operaciones a pequeña escala para probar nuevos procesos que aún no se han desarrollado en su totalidad. El reactor se carga con un lote de reactantes para producir un lote de productos. Considerando que no existen flujos de salida ni entrada, se genera la ecuación de un reactor intermitente de la siguiente manera:

$$\int r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

Si la solución es perfectamente mezclada, de manera que no haya variación en la velocidad de reacción en todo el volumen del reactor, se puede integrar la ecuación considerando r_j constante y obtener:

$$r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

Integrando la expresión matemática anterior, para evaluar el tiempo necesario y convertir una cantidad de moles N_{A0} a una cantidad de moles deseada N_A se obtiene:

$$t = \int_{N_a}^{N_{a0}} \frac{dN_j}{-r_A V}$$

Con esto, es posible determinar el tiempo ideal en el cual se deben dejar los componentes reaccionantes, para lograr una conversión de moles deseada.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

Las variables analizadas se separaron en dos grupos: el primer grupo involucra todas las variables de diseño del reactor *batch* (por lotes), mientras que el segundo grupo involucra las variables de monitoreo utilizadas para la caracterización del equilibrio termodinámico y la cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.

3.1.1. Variables de diseño del reactor *batch* (por lotes) para la descomposición térmica del clorato de potasio

Debido a la carencia de estudios previos de los parámetros cinéticos de la descomposición térmica, el volumen del reactor como variable se estableció arbitrariamente. Esto en función de criterios previos de volumen, funcionalidad y economía.

Tabla I. Definición de las variables de diseño del reactor *batch* (por lotes) para la descomposición térmica del clorato de potasio

Núm.	Variable	Unidad	Factor potencial de diseño		Tipo de variable	
			Constantes	No constante	Independiente	Dependiente
1	Volumen del reactor	L	X		X	

Fuente: elaboración propia.

3.1.2. Variables de caracterización del equilibrio termodinámico y cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio

A continuación en la tabla II, se describen las variables de caracterización del equilibrio termodinámico y cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio.

Tabla II. Definición de las variables de evaluación de funcionamiento del reactor *batch* (por lotes) y estimación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica del clorato de potasio

Núm.	Variable	Unidad	Factor potencial de diseño		Tipo de variable	
			Constantes	No constante	Independiente	Dependiente
1	Masa de clorato de potasio	g	X		X	
2	Masa de catalizador dióxido de manganeso	g		X	X	
3	Presión de O ₂	bar		X		X
4	Concentración de O ₂	mol/L		X		X
5	Temperatura de O ₂	°C		X		X
6	Constante de equilibrio	-	X			X
7	Energía libre de Gibbs	J/mol	X			X
8	Velocidad de reacción	mol/g _{cat} *s		X		X
9	Constante de equilibrio de adsorción	(kPa*s) ⁻¹	X			X
10	Constante de equilibrio de reacción de superficie	s ⁻¹	X			X
11	Constante de desorción	s ⁻¹	X			X

Fuente: elaboración propia.

Dimensionales de constante de adsorción, reacción de superficie y desorción en sus unidades típicas.

3.2. Delimitación del campo de estudio

El campo de estudio se delimita por el área de conocimiento, proceso, etapa del proceso, ubicación, clima y viabilidad.

3.2.1. Área de conocimiento

Fundamento de conocimiento: Fisicoquímica, Termodinámica y Cinética de Procesos Químicos.

3.2.2. Proceso

Caracterización de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso. Esto para estimar los parámetros de equilibrio termodinámico de la reacción heterogénea y la ley de velocidad de la reacción.

3.2.3. Etapa del proceso

Presentación de los parámetros de equilibrio termodinámico de la reacción heterogénea y la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.

3.2.4. Ubicación

El clorato de potasio y el dióxido de manganeso fueron proveídos por el Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de San Carlos de Guatemala. El diseño del reactor se realizó mediante el software AutoCAD 2014. La construcción del mismo se llevó a cabo en el torno de la empresa Arte, Metal y Lona en la 13 av. 2-18 de la zona 1. La caracterización del equilibrio y la cinética de la reacción se realizaron en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

3.2.5. Clima

La metodología experimental se realizó en la ciudad de Guatemala bajo un clima semitemplado. Las temperaturas promedio entre los 19 °C y 21 °C, una humedad relativa media porcentual entre 75 % y 81 %, y una presión atmosférica entre 640 mm Hg y 642 mm Hg, según la altura por sobre el nivel del mar.

3.2.6. Viabilidad

Los materiales del reactor fueron donados por la empresa Arte, Metal y Lona. Los reactivos utilizados fueron donados por el Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de San Carlos de Guatemala, siendo comprados únicamente un manómetro y una termocupla para el reactor. Por lo tanto, el proyecto fue viable en función de obtención de datos no reportados aún en la literatura actual.

3.3. Recursos humanos disponibles

El reactor fue diseñado por el investigador Edgar Daniel Vallejo Celada. La construcción de este fue llevada a cabo por personal capacitado en construcción y torneado de piezas, disponible en la empresa Arte, Metal y Lona, con previo asesoramiento otorgado por el gerente de Producción, Julio Cesar Vallejo Figueroa. La caracterización de los parámetros de equilibrio y la cinética fue realizada por el investigador Edgar Daniel Vallejo Celada, siendo asistido de manera continua por el Ing. William Eduardo Fagiani Cruz.

El diseño adecuado, la construcción efectiva e interpretación de los resultados obtenidos en la evaluación del reactor fueron realizados por el

investigador Edgar Daniel Vallejo Celada, siendo asesorado de manera continua por el Ing. William Eduardo Fagiani Cruz.

3.4. Recursos materiales disponibles

A continuación se describen los recursos materiales disponibles.

3.4.1. Equipos auxiliares

Algunos de los equipos auxiliares pueden ser:

- Torno especializado en construcción de piezas
- Soldadora de llama de gas
- Mechero Bunsen

3.4.2. Instrumentos de medición

Para facilitar la medición se pueden utilizar los siguientes materiales.

- Manómetro Bourdon
- Termostato bimetálico automático
- Balanza analítica, marca RADWAG, modelo WPS 750C/1

3.4.3. Cristalería TC/TD

A continuación se describe la cristalería TC/TD.

- *Beakers* de diferentes capacidades
 - 200 mL
 - 600 mL

3.4.4. Reactivos

Sustancias que interactúan con otra en una reacción química que da lugar a otras sustancias de propiedades, características y conformación distinta, denominadas productos de reacción. Algunos reactivos son:

- Clorato de potasio grado reactivo
- Dióxido de manganeso grado reactivo

3.4.5. Materiales

- Tubo de 5 cm x 25 cm x 0,5mm de acero inoxidable
- Planchas de 8 x 3,5 cm de acero inoxidable
- Varillas de acero 42,5 cm de alto
- Cuadro de 2 cm x 20 cm de acero inoxidable
- Tornillos ¼" de acero inoxidable
- Trapezoides de acero
- 2 metros de estaño

3.5. Técnica cualitativa y cuantitativa

La técnica especificada para estimar los valores de la constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción heterogénea, se clasificó como una técnica cuantitativa. Estuvo basada en la medición de presiones ejercidas por el gas oxígeno producido en el reactor a lo largo del tiempo y la temperatura de este, medidas a partir de un manómetro y una termocupla adaptados al reactor.

La técnica especificada para estimar la ley de velocidad de la reacción heterogénea se clasificó como una técnica cualitativa. Esta fue dependiendo de las cualidades de la reacción y la manera en la que esta se llevó a cabo, se plantea cada paso del mecanismo de reacción. Esto se realizó con base en el enfoque Langmuir-Hinshelwood para reacciones heterogéneas.

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

En la recolección y ordenamiento de la información se utilizaron las metodologías y procedimientos descritos a continuación.

3.6.1. Metodologías y procedimientos para la recolección de la información

La recolección de la información y datos necesarios para llevar a cabo la caracterización del equilibrio termodinámico y la cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo consistió en dos etapas: recolección de información de diseño y recolección de datos experimentales.

En la primera etapa, se recolectó toda la información necesaria para establecer los parámetros de diseño del reactor, con base en los aspectos característicos de la reacción y conceptos fundamentales para llevar a cabo una descomposición térmica. Dado que no existían estudios previos en la determinación de la ley de la velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso, se tomaron valores arbitrarios para el diseño del reactor.

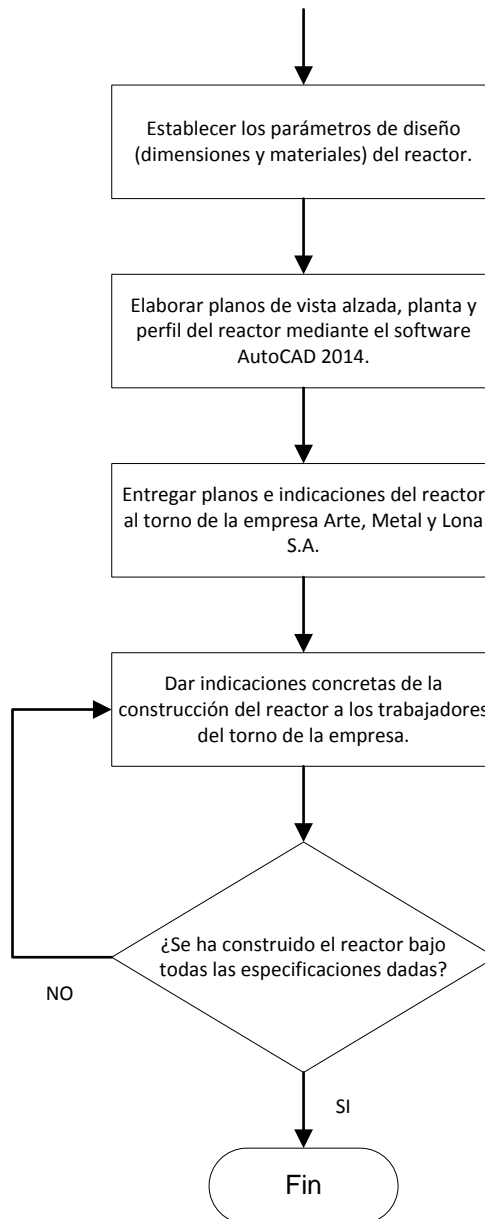
En la segunda etapa, se recolectaron los datos experimentales mediante el uso del reactor para la caracterización de la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio en un sistema heterogéneo. Esto se llevó a cabo mediante un procedimiento experimental planteado para la generación de datos experimentales que permitieron caracterizar el equilibrio termodinámico y la cinética de la reacción.

La información se recolectó de diferentes investigaciones a nivel nacional e internacional. Se utilizaron los fundamentos aplicados en estudios similares para posibilitar el estudio de la reacción planteada.

3.6.1.1. Metodología experimental para el diseño y la construcción del reactor intermitente de acero inoxidable

A continuación en la figura 2, se describe la metodología experimental para el diseño y la construcción del reactor intermitente de acero inoxidable.

Figura 2. **Diagrama de flujo de la metodología experimental para el diseño y la construcción del reactor intermitente de acero inoxidable**

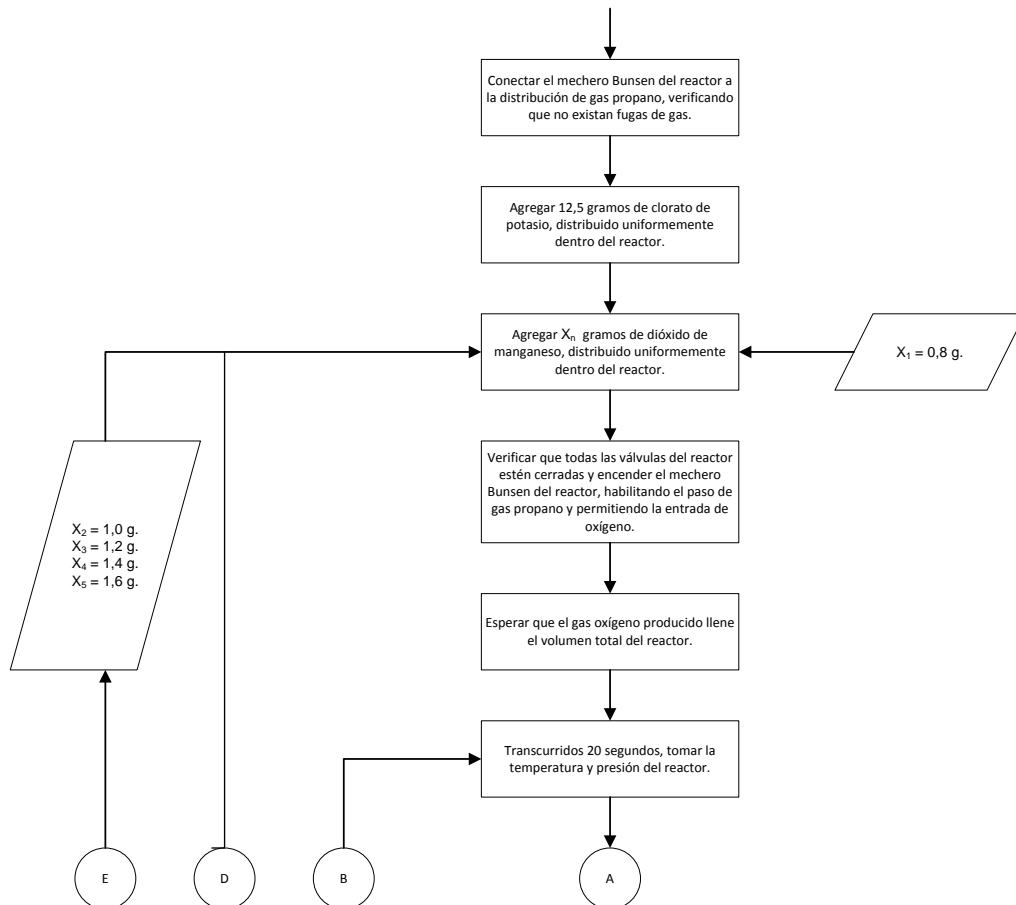


Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

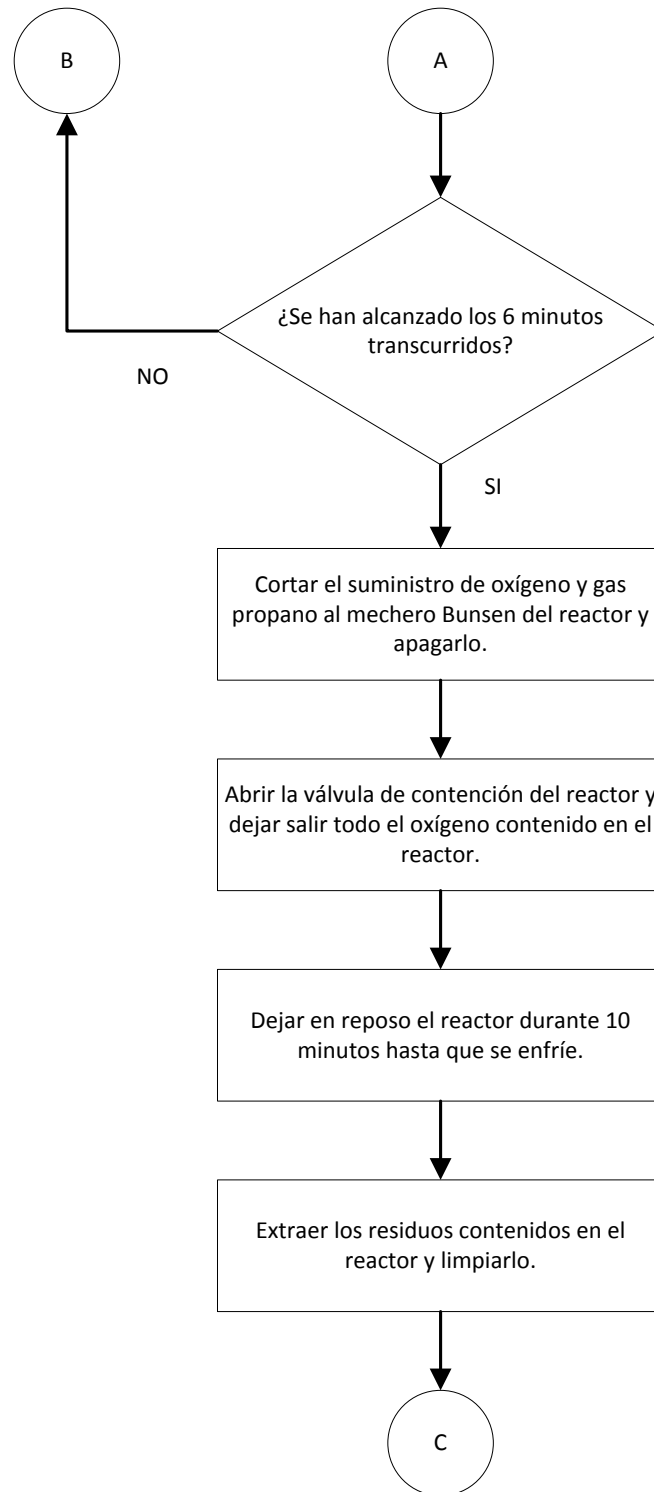
3.6.1.2. Metodología experimental para la determinación de la ley de velocidad experimental de la reacción

Determina que la composición de un sistema reaccionante cambia con el tiempo y las variables permiten determinar el cambio de la composición con el tiempo.

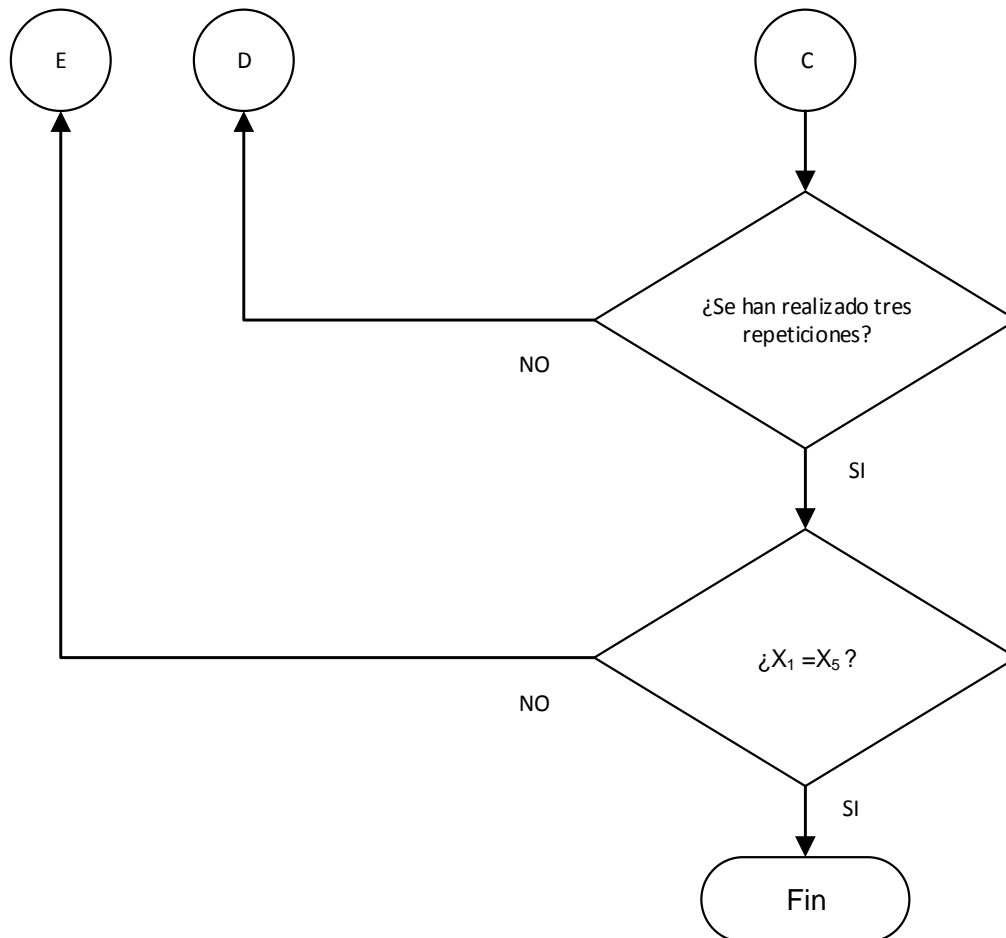
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental para la determinación de la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso



Continuación de la figura 3.



Continuación de la figura 3.



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

3.6.2. Metodologías y procedimientos para el ordenamiento de la información

La información se ordenó según el origen de los mismos. Con base a esto, se tuvieron dos grupos de información: la información teórica y en experimental. La información experimental se tabuló en tablas prediseñadas.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

La tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información se elaboró mediante las tablas y formatos descritos a continuación.

3.7.1. Tabulación de la información y datos experimentales obtenidos

A continuación se explicará un recuento de la tabulación de la información ya datos experimentales obtenidos.

Tabla III. **Formato de tabulación de datos experimentales**

Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado [en 12,5 g. de clorato de potasio]									
	X ₁ = 0,8 g.		X ₂ = 1,0 g.		X ₃ = 1,2 g.		X ₄ = 1,4 g.		X ₅ = 1,6 g.	
	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
20										
40										
60										
80										
100										
120										
140										
160										
180										
200										
220										
240										
260										
280										
300										
320										
340										
360										

Fuente: elaboración propia.

Tabla IV. **Formato de observaciones cualitativas de la experimentación**

Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado [en 12,5 g. de clorato de potasio]				
	X ₁ = 0,8 g.	X ₂ = 1,0 g.	X ₃ = 1,2 g.	X ₄ = 1,4 g.	X ₅ = 1,6 g.

Fuente: elaboración propia.

3.7.2. Ordenamiento de la información y datos experimentales obtenidos

La información y datos experimentales fueron ordenados por repetición, con base en los formatos de tabulación de datos.

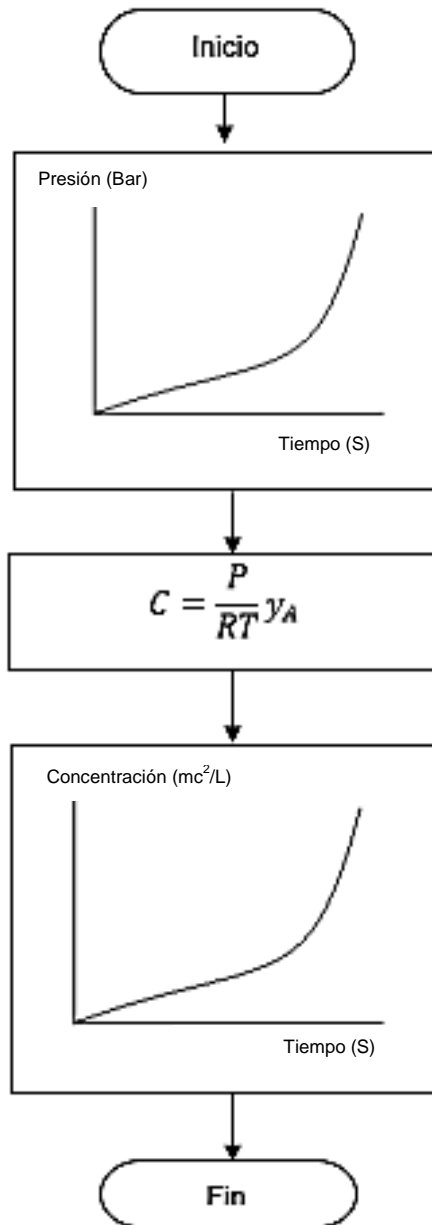
3.7.3. Procesamiento de la información y datos experimentales obtenidos

La información y datos experimentales obtenidos se procesaron en tres diferentes etapas. La primera fue obtención de curvas de concentración en función del tiempo a partir de mediciones de presión. La segunda fue obtención de los parámetros del equilibrio termodinámico mediante el método Unifac. Por ultimo estimación de un modelo de la ley de velocidad de la reacción a partir de su mecanismo de reacción.

3.7.3.1. Metodología de cálculo para obtención de curvas de concentración en función del tiempo a partir de mediciones de presión

A continuación en la figura 4, se muestra el cálculo par obtención de curvas de concentración en función del tiempo a partir de mediciones de presión.

Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología de cálculo para la obtención de curvas de concentración en función del tiempo a partir de mediciones de presión

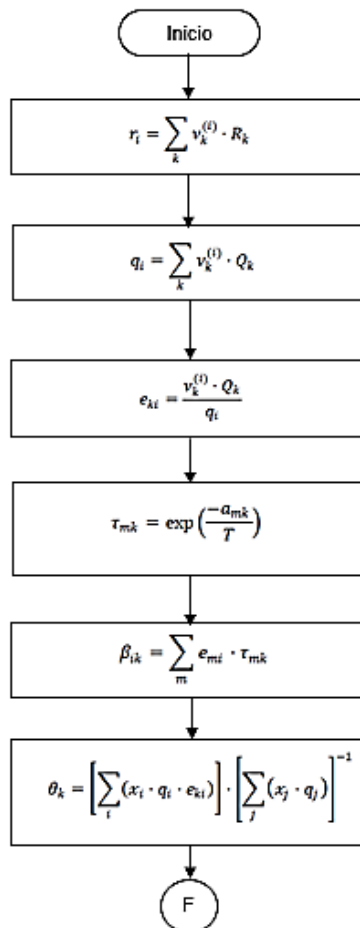


Fuente: elaboración propia.

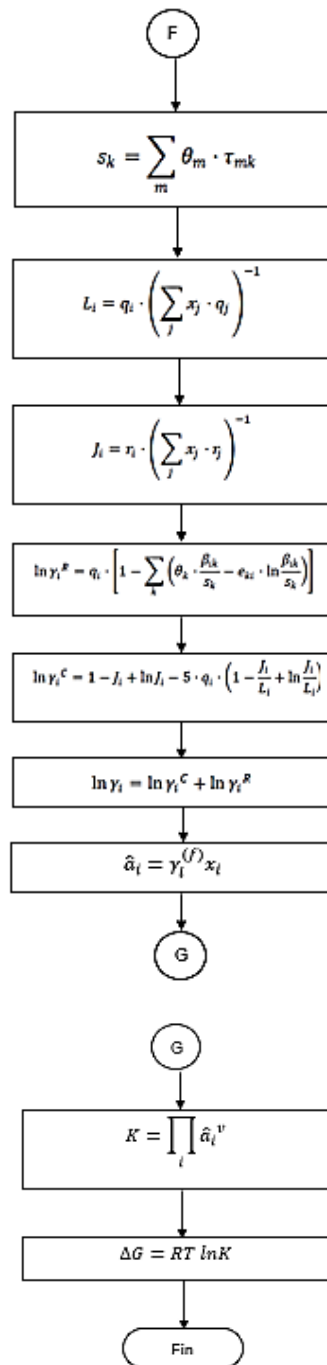
3.7.3.2. Metodología de cálculo para la obtención de los parámetros del equilibrio termodinámico mediante el método Unifac

A continuación en la figura 5, se presenta la metodología del cálculo para la obtención de los parámetros del equilibrio termodinámico mediante el método Unifac .

Figura 5. Diagrama de flujo de la metodología de cálculo para la obtención de los parámetros del equilibrio termodinámico mediante el método Unifac



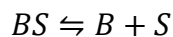
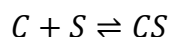
Continuación de la figura 5.



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

3.7.3.3. Descripción de metodología de cálculo para la estimación de la ley de velocidad de la reacción

La metodología para obtener la ley de velocidad de reacción de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se basó en la plantear un mecanismo cinético de reacción mediante el enfoque Langmuir-Hinshelwood para reacciones heterogéneas.



Con base en el mecanismo establecido se determinó, fundamentado en los conceptos previos, una ley de velocidad para cada uno de los pasos del mecanismo. Luego, se determinó el paso limitante de la reacción a partir de planteamientos conceptuales. Con la ley de velocidad de reacción del paso limitante de la reacción, y las otras dos leyes de velocidad como ecuaciones para despejar términos, se sintetizó la ley de velocidad de la reacción total.

Mediante el uso del tratamiento de Lineweaver-Burk para datos que se basa en la linealización del modelo obtenido de la ley de velocidad, se obtuvieron la constante de velocidad de reacción y las variables intrínsecas que dependieron de cual paso del mecanismo establecido fue el paso limitante de la reacción.

3.8. Análisis estadístico

Este se realizó por medio del análisis de varianzas. El análisis de varianzas evalúa la variación de una variable independiente en función de las variaciones de la variable dependiente. El análisis de varianzas requirió el uso de repeticiones y de tratamientos, donde los tratamientos refieren las variaciones de la variable dependiente.

Para la caracterización del equilibrio termodinámico y cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se evaluó mediante el análisis de varianzas si las variaciones de cantidad de catalizador afectan significativamente a la constante de equilibrio. Esto con el fin de evaluar si en realidad existe una dependencia significativa entre la constante de equilibrio y la masa de catalizador.

El criterio utilizado fue el de la F de Fisher y el criterio de la probabilidad, en el cual ambas deberán indicar un mismo resultado de la prueba de hipótesis.

3.9. Plan de análisis de resultados

Este se clasifica por los métodos y modelos de los datos según el tipo de variables y los programas a utilizar para emplear los distintos métodos descritos.

3.9.1. Métodos y modelos de los datos según tipo de variables

El método para la determinación de los coeficientes de actividad en mezcla de los reactantes fue el método Unifac. Este se basa en la predicción de

los mismos a partir de los grupos funcionales de las moléculas involucradas, por lo cual no está en función de ninguna variable.

El método para la obtención y análisis de la ley de velocidad de la reacción se realizó mediante el enfoque Langmuir-Hinshelwood. El método matemático para analizar los resultados fue la linealización de Lineweaver-Burk, a partir de las concentraciones de oxígeno a lo largo del tiempo.

3.9.2. Programas a utilizar para análisis de datos

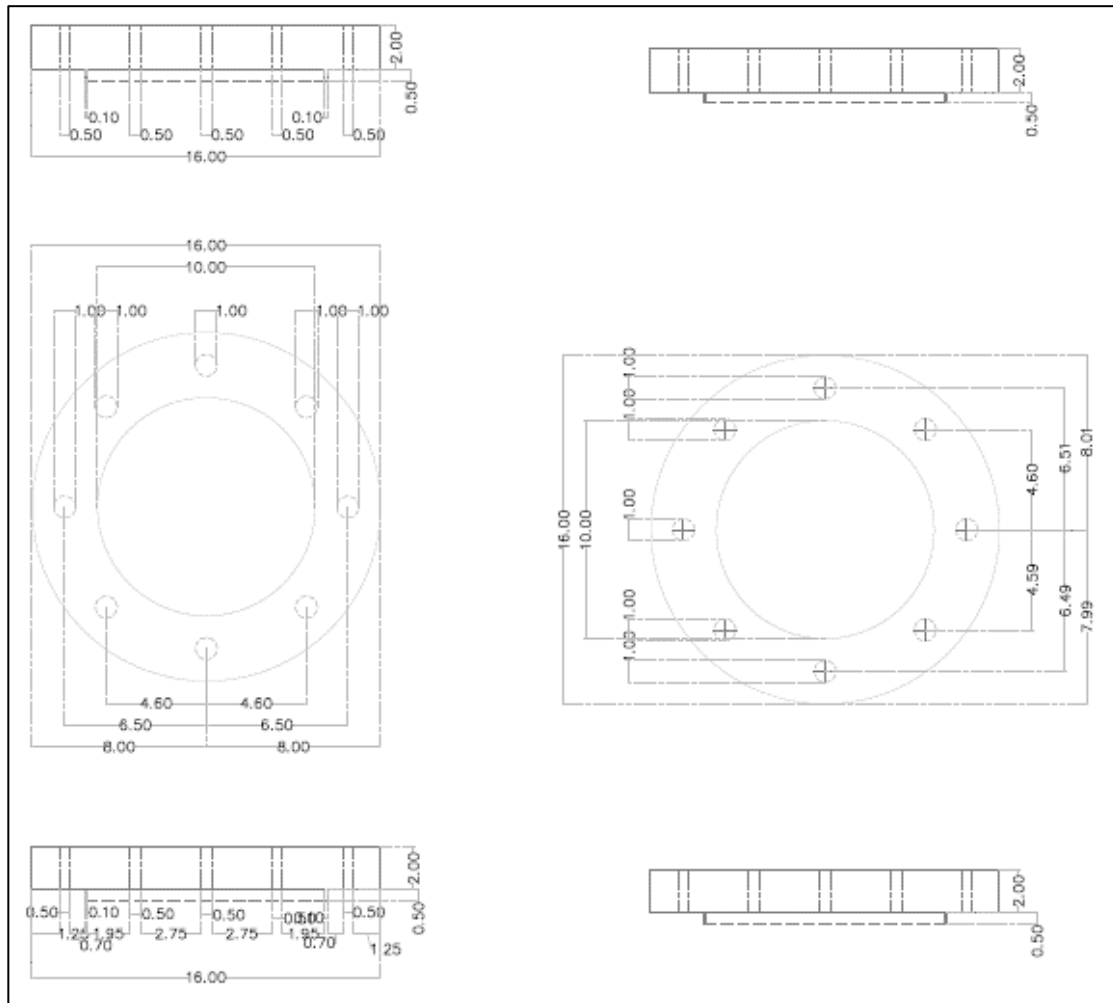
Para la tabulación, manipulación y representación gráfica de datos se utilizó Microsoft Office Excel 2013, debido a la facilidad de uso y dominio de datos en grandes cantidades. Para la obtención de modelos matemáticos generados de datos experimentales se utilizó la herramienta de análisis matemático de QtiPlot debido a la veracidad y exactitud para obtener modelos matemáticos cercanos a la realidad. Asimismo, para el análisis de varianzas referente a la experimentación se utilizó la herramienta de análisis de datos de Microsoft Office Excel 2013.

4. RESULTADOS

4.1. Diseño y construcción del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo

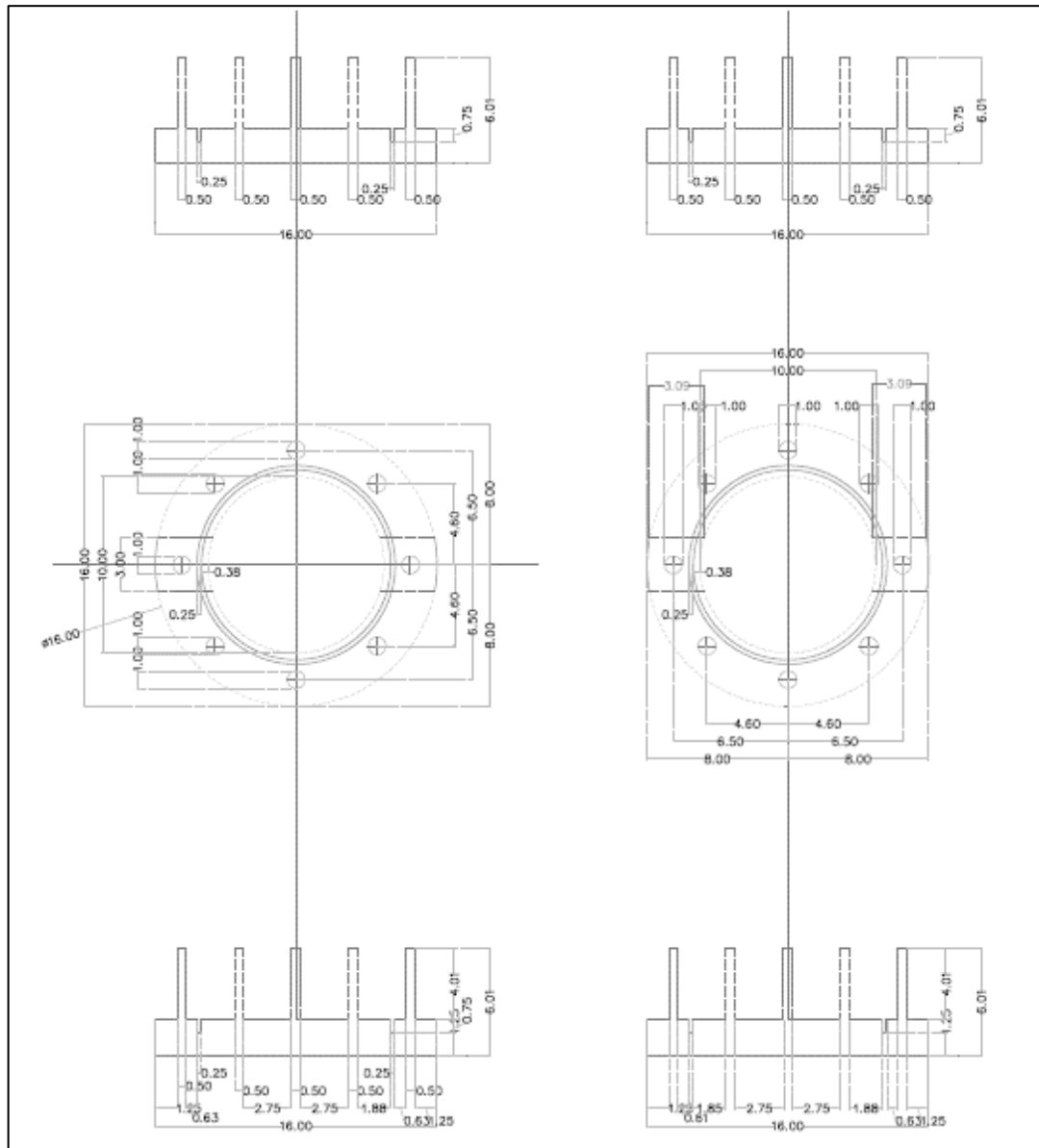
A continuación se presenta el reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de maganeso en un sistema heterogéneo.

Figura 6. **Plano del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: cubierta superior de la tapa del reactor**



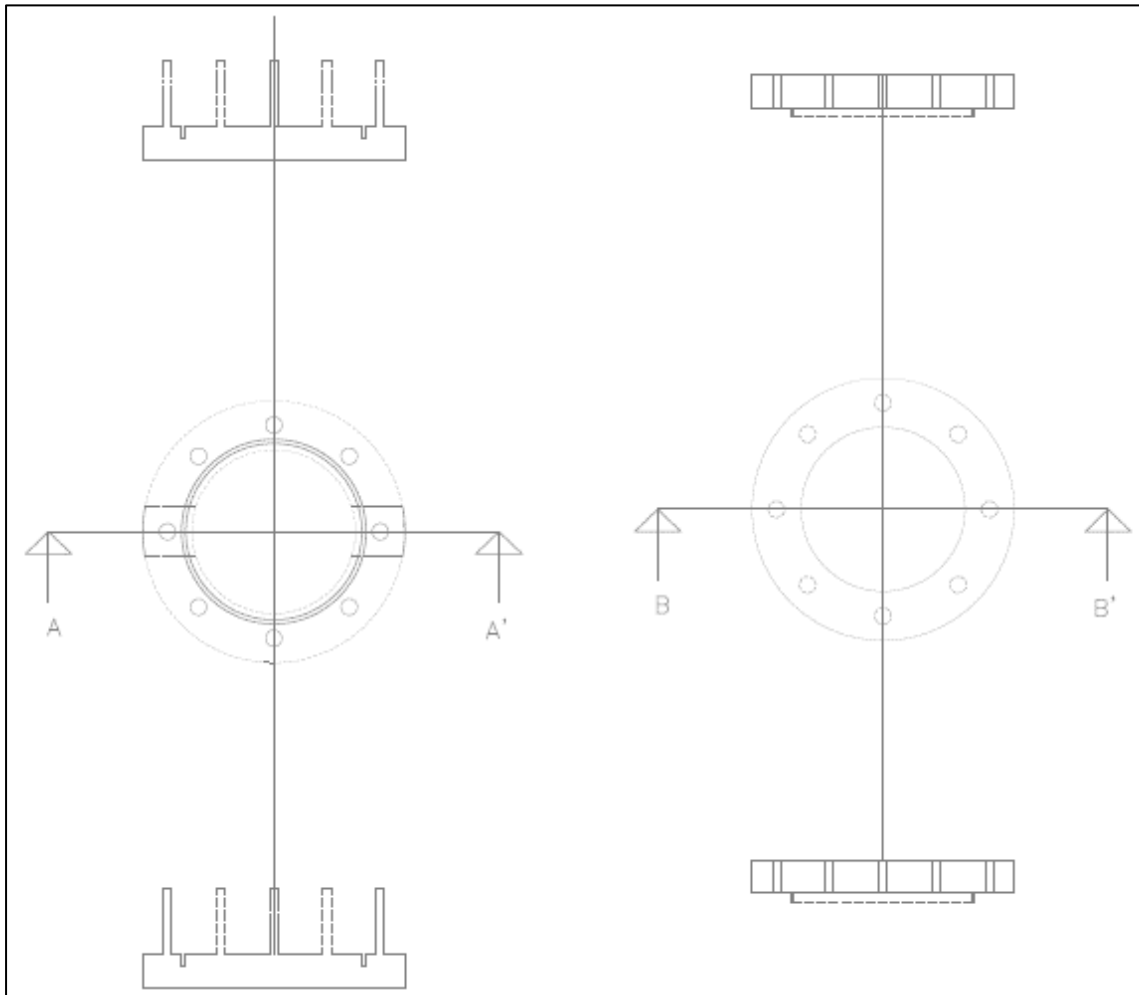
Fuente: elaboración propia, empleando AutoCAD.

Figura 7. **Plano del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: cubierta inferior de la tapa del reactor**



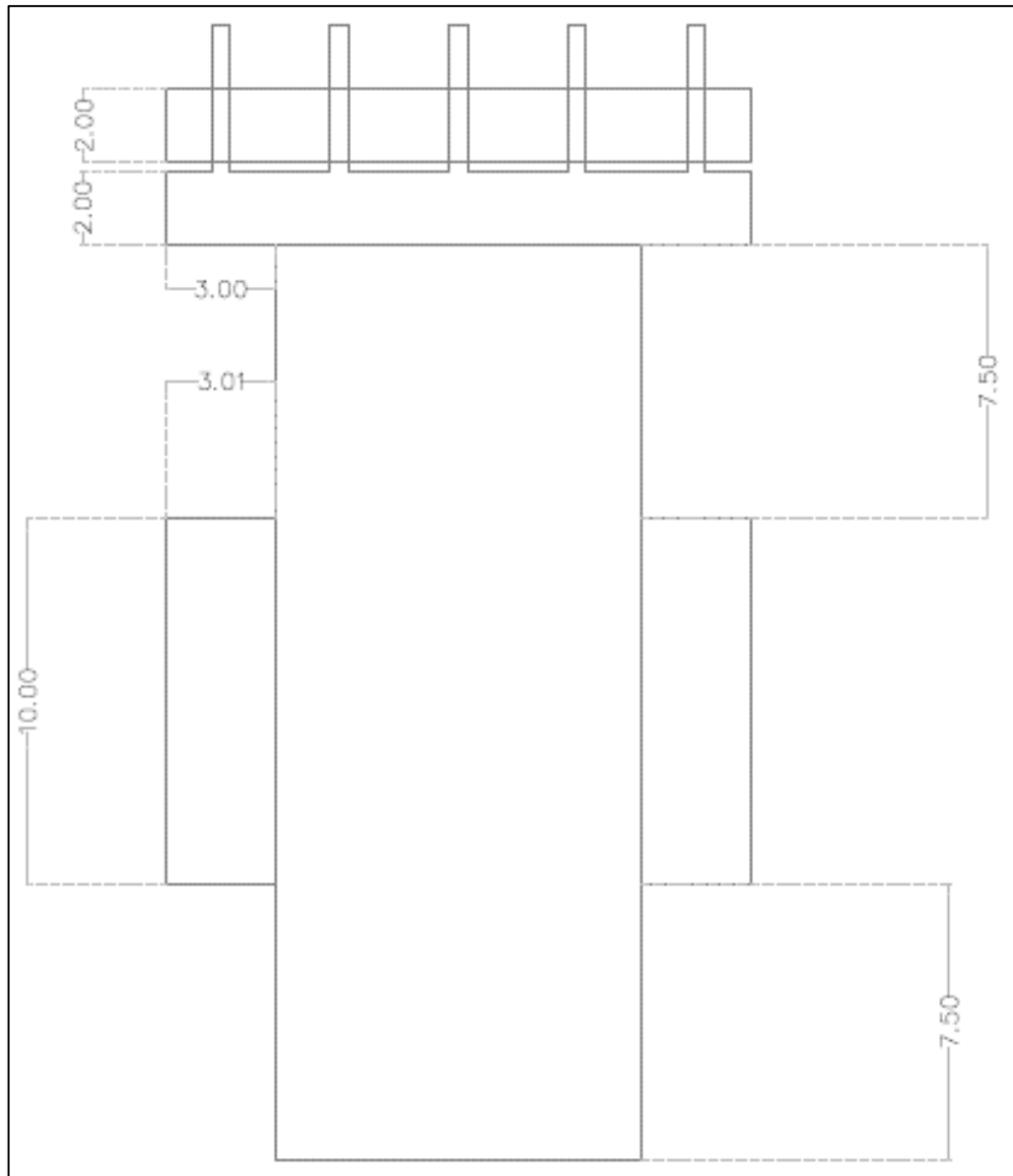
Fuente: elaboración propia, empleando AutoCAD.

Figura 8. **Plano del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: morfología de la cubierta superior e inferior de la tapa del reactor**



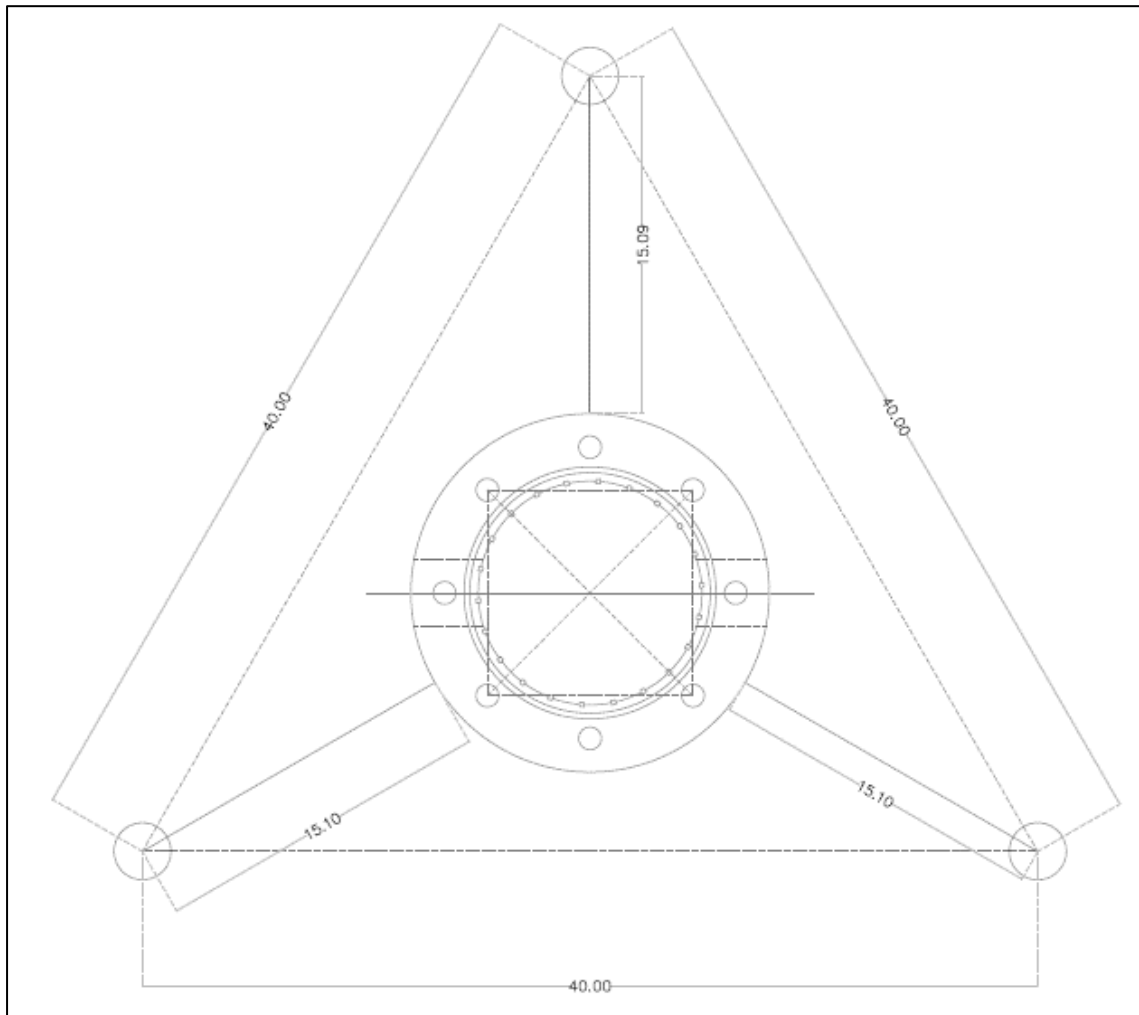
Fuente: elaboración propia, empleando AutoCAD.

Figura 9. **Planos del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: área de reacción y cubierta superior e inferior**



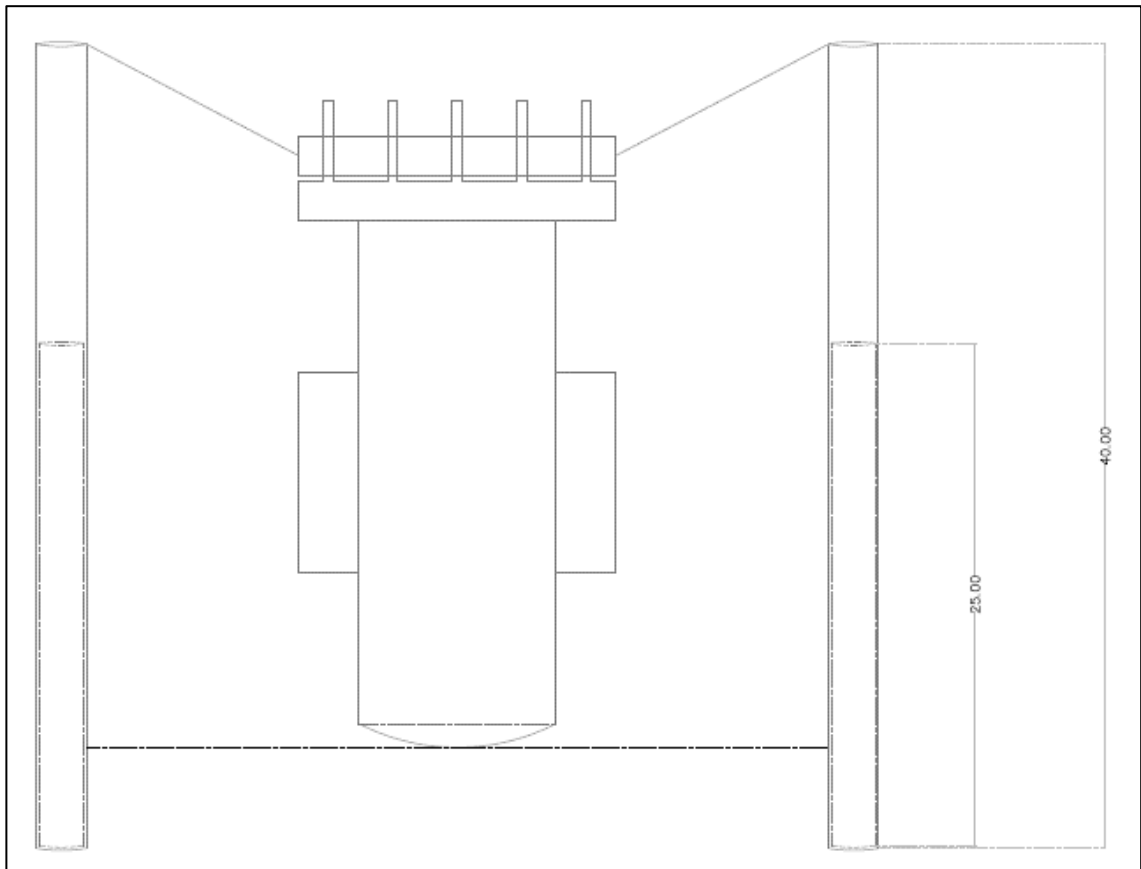
Fuente: elaboración propia, empleando AutoCAD.

Figura 10. **Planos del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: vista de planta**



Fuente: elaboración propia, empleando AutoCAD.

Figura 11. Planos del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso: vista frontal del reactor

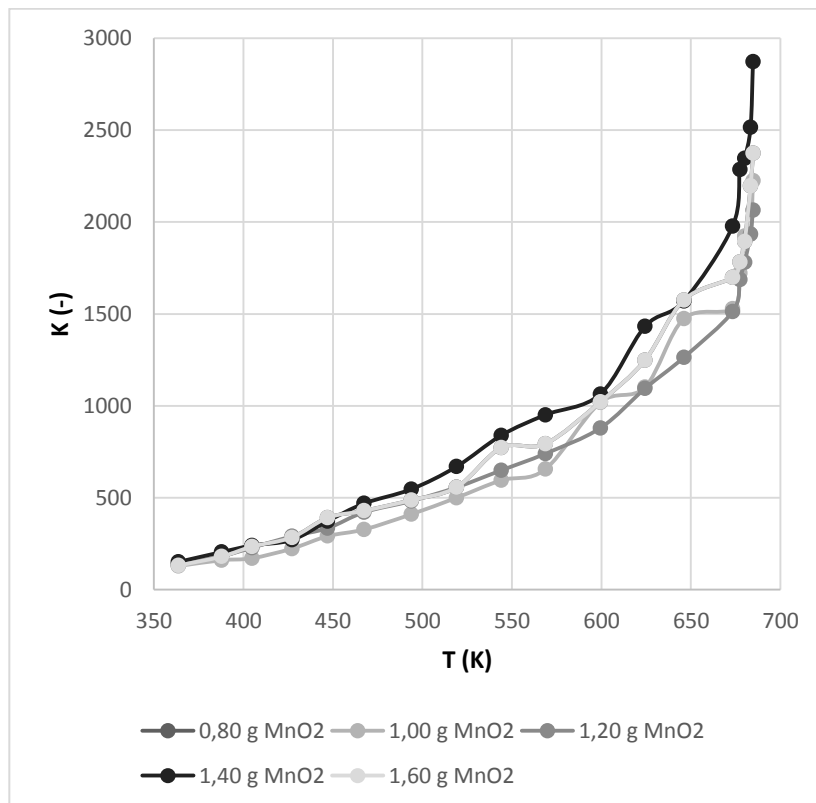


Fuente: elaboración propia, empleando AutoCAD.

4.2. Equilibrio termodinámico de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo

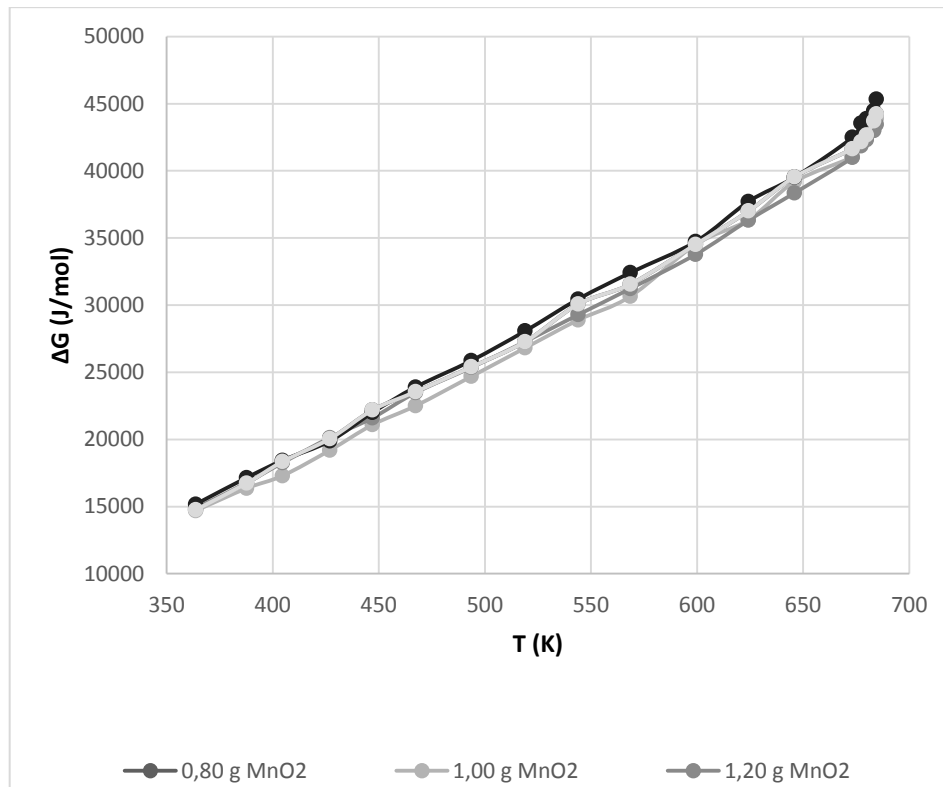
A continuación en la figura 12, se explicará el equilibrio termodinámico de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo.

Figura 12. Constante de equilibrio en función de la temperatura para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso



Fuente: elaboración propia.

Figura 13. **Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso**



Fuente: elaboración propia.

Tabla V. **Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs promedio de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso**

Constante de equilibrio K (adimensional)	Energía libre de Gibbs (J/mol)
994,34	30 768,57

Fuente: elaboración propia.

4.3. Modelo de la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo

A continuación se explicará en la tabla VI, el modelo de la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso en un sistema heterogéneo.

Tabla VI. Modelo de la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso

Constante de equilibrio K	Constante de adsorción K_{KClO_3} ($bar^{-1} s^{-1}$)	Constante de reacción superficial K_D (s^{-1})	Constante de velocidad k ($mol\ g_{CAT}^{-1} s^{-1}$)
0,8	2,55	0,61	-1.19×10^{-4}
$r_D = \frac{-1,19 \times 10^{-4} \left(P_{O_2} - \frac{P_{KClO_3} P_{KCl}}{K_P} \right)}{P_{KCl} + P_{KClO_3} K_{KClO_3} K_S + K_{KClO_3} P_{KCl} P_{O_2}}$			

Fuente: elaboración propia.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Análisis del diseño y construcción del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso

El diseño del reactor intermitente de acero inoxidable para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se basó en parámetros fundamentales asignados arbitrariamente. Los parámetros asignados fueron fundamentados en conceptos teóricos y prácticos referentes a las características de la reacción debido a la carencia de una ley de velocidad de la reacción así como diseño de reactores para la misma. En las Figuras 11, 12, 13, 14 y 15 se describen todas las dimensiones del reactor y sus componentes en planos elaborados mediante el software AutoCAD 2014.

Establecer las diferentes características de la reacción fue un proceso básico para la elaboración del diseño. Las características principales a tomar en cuenta fueron la presión y temperatura que se requerían alcanzar para estudiar la reacción, que, según el planteamiento realizado, se manejan temperaturas mayores a 400 °C y presiones de aproximadamente 10 bares. Con base en estas características, el diseño del reactor incluyó el uso de acero inoxidable para su construcción empleando piezas de acople y sellado de acero inoxidable de alta presión, como por ejemplo, los tornillos y las tuercas.

Otra característica a tomar en cuenta es el método para transferir la energía en forma de calor para realizar la descomposición térmica del clorato de potasio.

Según conceptos de la transferencia de calor, la energía se transfiere eficientemente cuando se tiene un área de contacto mayor. Sin embargo, la cantidad de clorato de potasio a manejar, que fue de 12,5 gramos, estableció qué área es la ideal para el diseño del reactor ya que el sólido granular debió distribuirse uniformemente. Con base en la cantidad de 12,5 gramos de clorato de potasio se asumió que este se distribuye uniformemente en un área de contacto circular de 5,00 centímetros de radio (ver figura 11).

La morfología del reactor (ver figura 13) se determinó en función de la naturaleza de la reacción y las mediciones a realizar. Debido a que las variables de medición eran de presión y temperatura, se diseñó una estructura en forma de cilindro para que la presión que ejercía el gas a obtener en la reacción (oxígeno) se distribuyera uniformemente a lo largo de todo el reactor.

Una vez asignado el valor del área de contacto de trabajo, y establecida la morfología del reactor, se asignó un volumen para el reactor. El volumen de diseño y construcción asignado del reactor es de 2 litros, para realizar el estudio a una escala laboratorio. Este volumen, en conjunto con el área de contacto, establece la altura que debe poseer el reactor para llevar a cabo la reacción, siendo una altura de 25 cms (ver figura 13).

El desecho de los residuos obtenidos es otra característica a tomar en cuenta en el diseño del reactor. Estos son cloruro de potasio y oxígeno, el cual se encuentra a una alta presión tras finalizar la reacción. Para el desecho del oxígeno se colocó una válvula de alta presión para liberar el oxígeno que se

encuentra del reactor. Para el desecho del cloruro de potasio se diseñó un sistema de cubierta superior desarmable en el cual el cilindro inferior del reactor y su cubierta inferior se pueden desmontar para disponer de los residuos sólidos. Asimismo, cuenta con dos complementos de acero inoxidable para sostener el cilindro inferior y su cubierta (ver figuras 12 y 13).

Ya que el reactor debe ser calentado a altas temperaturas (mayores a 400 °C) se diseñó y construyó una estructura de soporte conformada por tres tubos de acero inoxidable soldados al cilindro de reacción. La estructura de soporte se elaboró en una base triangular debido a que, de esta forma, el peso del reactor es distribuido uniformemente, evitando la caída del mismo o su deterioración. Para otorgar una mayor versatilidad en la forma de transferir calor al reactor, la altura de la estructura de soporte se puede ajustar hasta un máximo de 40 cms, permitiendo colocar debajo el equipo necesario para calentar el reactor (ver figura 15).

Las mediciones de control de la reacción son la temperatura y la presión. Por lo tanto, el mismo cuenta con un manómetro de 0 a 15 bares de rango de medición y una termocupla que mide la temperatura del gas digitalmente.

5.2. Análisis del equilibrio termodinámico de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso

El equilibrio termodinámico de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se establece empleando el método Unifac. Esto para las sustancias en fase líquida y la correlación generalizada de Lee-Kesler para la sustancia en fase gaseosa. Con estas

metodologías se determinan la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs.

La constante de equilibrio (ver figura 16) evidencia un aumento en su valor con respecto a los aumentos de temperatura de la reacción, con un valor promedio de 994,34 (ver tabla V). Esto representa que la concentración de oxígeno y cloruro de potasio aumenta cuando se está a mayores temperaturas en la reacción, presentando aumentos en la presión debido al oxígeno producido. Sin embargo, se alcanza un punto cercano a los 650 °C en los que la proporción de productos aumenta drásticamente aumentando la proporción de productos, y por ende, de oxígeno producido en la reacción mejorando la eficiencia de la misma para todas las cantidades de catalizador empleado. A partir de los 650 °C la presión no aumenta ya que la formación de productos se ve inhibida por el consumo de la cantidad de reactivo, por lo que únicamente la temperatura aumenta la concentración de productos en la reacción.

Este comportamiento se evidencia en todas las curvas de la constante de equilibrio que emplean diferentes cantidades de dióxido de manganeso como catalizador. Por ello, la cantidad de catalizador que se use no produce una variabilidad considerable en la constante de equilibrio. Esto se afirma estadísticamente a partir del análisis de varianzas realizado (ver: Apéndice 44), ya que se concluye que la cantidad de catalizador no afecta significativamente a la constante de equilibrio.

La energía libre de Gibbs (ver figura 17) evidenció un aumento en su valor con respecto a los aumentos de temperatura de la reacción, con un valor promedio de 30 768,57 J/mol (ver tabla V). Los valores, ya que son mayores que cero, representan que la reacción no es espontánea, por lo que se requiere añadir energía en forma de calor y energía potencial (químicamente hablando)

para llevar a cabo la descomposición térmica. Estos valores varían desde 15 000,00 hasta 45 000,00 J/mol, por lo que la energía requerida para llevar a cabo dicha reacción se suministran cantidades relativamente grandes de calor.

Sin embargo, a partir de los 650 °C se presentan aumentos drásticos en los valores de la energía libre de Gibbs. Esto evidencia que la reacción necesita una mayor cantidad de energía para llevarse a cabo debido a que se consumió la mayoría de reactivo en el reactor. Esto se evidencia en los valores de la constante de equilibrio, ya que la proporción de productos aumenta a partir del mismo punto de temperatura, por lo que la cantidad de energía otorgada al sistema desde dicho punto produce un aumento en la concentración de productos, en especial de oxígeno, representado por la presión en el reactor.

Este comportamiento se evidencia en todas las curvas que emplean diferentes cantidades de catalizador. Por ello, la cantidad de catalizador empleado no afecta la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo la reacción. Debido que la energía libre de Gibbs es una función de la constante de equilibrio, la energía libre de Gibbs al igual que la constante de equilibrio no varía significativamente con la cantidad de dióxido de manganeso empleado como catalizador en la reacción.

5.3. Análisis del modelo de la ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso

La ley de velocidad de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio se sintetizó a partir de un mecanismo de reacción con cinética de Langmuir-Hinshelwood. En ella, la reacción se da mediante tres pasos

elementales: la adsorción del reactante en el catalizador, la reacción superficial para formar el producto y la desorción del producto en la superficie.

El paso elemental limitante de la reacción se determinó a partir del comportamiento de la velocidad de reacción en función de la presión (Ver: Apéndice 40). Ya que no existe dependencia de la velocidad con respecto de la presión es posible inferir que el paso limitante de la reacción es la desorción. En este paso elemental no existe una dependencia directa entre ambas variables.

Para sintetizar la ley de velocidad es necesario conocer los aspectos y naturaleza de la reacción así como realizar algunas consideraciones para obtenerla. La reacción de descomposición térmica se realiza a partir de la fusión del clorato de potasio con dióxido de manganeso, para formar oxígeno gaseoso y cloruro de potasio en estado líquido. Esto se hace a partir de la adición de calor al reactor por medio de mechero de acetileno.

Sin embargo, para la síntesis de la ley de velocidad se consideró que el reactante, clorato de potasio, se adsorbe en la superficie del dióxido de manganeso en fase gaseosa para dar lugar a la catálisis de la reacción. De la misma forma se consideró que el cloruro de potasio se forma en fase gaseosa. Las cantidades de clorato de potasio en reacción y cloruro de potasio obtenido son pequeñas en comparación con la cantidad de oxígeno obtenido. Por ello, se consideró que sus presiones parciales son insignificantes y la presión dentro del reactor se genera a partir de la formación de oxígeno en la reacción.

Mediante la linealización del modelo teórico de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular (ver apéndice 41) se obtuvieron los valores de la constante de velocidad de la reacción empleando diferentes cantidades de catalizador. Con estos valores se obtuvo un promedio de la constante de

velocidad con un valor de $-0,00019 \text{ moles } g_{\text{CAT}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ver: tabla VI). Los valores de dicha constante, sin embargo, varían significativamente uno de otro al variar la cantidad de catalizador empleado, ya que este tiene un efecto directo en la velocidad de la reacción.

Empleando un análisis de regresión no lineal con la expresión de ley de velocidad de la reacción deducida (Ver: Apéndice 42) se obtuvieron los valores de la constante de adsorción y la constante de reacción superficial empleando diferentes cantidades de catalizador. Con estos valores se obtuvo un promedio para cada constante, con un valor de $2,55 \text{ bar}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $0,61 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Estos valores, a diferencia de la constante de velocidad, no varían significativamente uno de otro, ya que la cantidad de catalizador no afecta en el proceso de adsorción o de reacción superficial.

La reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso, como se mencionó anteriormente, depende en términos de velocidad de reacción de su paso más lento, en este caso, de la desorción del oxígeno en la superficie del sólido. Este paso elemental es el más importante pues describe como los productos de la reacción superficial adsorbidos sobre la superficie experimentan desorción subsecuente hacia fase gaseosa, en este caso, el oxígeno. Este paso es el más lento en comparación a la adsorción y la reacción superficial, pues el oxígeno, desde el punto de vista de su constante de equilibrio, tiende a formarse en fase gaseosa de forma irreversible conforme aumenta la temperatura en mayores proporciones por lo que no se da lugar a la desorción.

Cabe hacer notar que, a pesar de estar presentes los términos de las presiones parciales del clorato de potasio y el cloruro de potasio en la ley de velocidad de la reacción (ver tabla VI) estos son términos despreciables

experimentalmente, dependiendo de las condiciones en las que se realice el experimento. Asimismo, a pesar de que la constante de velocidad de la reacción sigue una dependencia de temperatura tipo Arrhenius, la ley de velocidad se encuentra descrita en una base en la cual la presión de la reacción depende de la temperatura aplicada a la reacción. Esto se debe a que la temperatura aumenta la concentración de oxígeno y una mayor concentración de oxígeno repercute en un aumento en la presión del reactor. Por lo tanto, la constante de velocidad determinada es un promedio a todas las temperaturas de reacción, siendo la ley de velocidad de reacción aplicable a todo el rango de temperaturas de trabajo en la reacción. Esto mismo se puede aplicar a la constante de adsorción y la constante de reacción superficial.

CONCLUSIONES

1. El reactor intermitente para descomposiciones térmicas está diseñado con base en criterios asignados arbitrariamente a partir de las presiones y temperaturas de trabajo; el método de transferencia de energía al reactor; la distribución efectiva de los reactivos y la presión; la naturaleza de la reacción; el manejo y desecho de residuos; la recolección de datos experimentales y la versatilidad y simplicidad de uso.
2. La constante de equilibrio, con un valor promedio de 994,34, evidencia que se favorece la formación de oxígeno con respecto a los aumentos de temperatura en la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.
3. La energía libre de Gibbs, con un valor promedio de 30 768,57 J/mol, evidencia que la reacción tiene mayores requerimientos energéticos con respecto a los aumentos temperatura en la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.
4. La descomposición térmica de 12,5 gramos de clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso presenta los mayores requerimientos energéticos a partir de 650 °C debido al consumo total del reactante. Sin embargo, esto evidencia un mayor favorecimiento en la concentración efectiva del oxígeno.

5. La desorción del oxígeno en la superficie del catalizador es el paso elemental determinante de la velocidad de reacción en la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso establecida debido a la naturaleza de la reacción de formar oxígeno con los aumentos de temperatura.

6. La ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso establecida es aplicable a todo el rango de temperaturas de la descomposición térmica sin modificar las constantes de la ley de velocidad.

RECOMENDACIONES

1. Emplear la ley de velocidad establecida para diseñar y construir un reactor intermitente que permita maximizar la conversión y selectividad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.
2. Determinar la constante de desorción del oxígeno experimentalmente para obtener una mejor idea del mecanismo de reacción de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso.
3. Estudiar la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso empleando diferentes cantidades de clorato de potasio y evaluar el efecto que esto tiene en la ley de velocidad.
4. Estudiar diferentes reacciones catalíticas heterogéneas mediante el reactor construido y la metodología de cálculo deducida para crear una base de datos empírica de este tipo de reacciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. CHANG, Raymond. *Química*. 10 ed. Traducido por: Rosa Zugazagoitia Herranz. México: McGraw-Hill, 2010. ISBN: 978-607-15-0307-7. 594 p.
2. ESPITIA, Amelia A.; LAFONT, Jennifer J. *Cinética y mecanismo de la descomposición térmica del nipecotato de etilo e isonipecotato de etilo*. Investigación tecnológica, 2013. Universidad de Córdoba.
3. FOGLER, H. Scott. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 4a ed. Traducido por: María Teresa Aguilar Ortega. México: Pearson Educación, 2008. ISBN 13: 978-970-26-1198-1. 755 p.
4. LAINFIESTA LÓPEZ, Diego Bernardo. *Diseño, construcción y evaluación de un reactor flujo pistón de forma helicoidal escala laboratorio*. Trabajo de graduación de Ing. Química, 2010. Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería. 215 p.
5. LEVINE, Ira N. *Fisicoquímica*. 5a ed. Traducido por: Ángel González Ureña. EE.UU: McGraw-Hill, 2004. Vol. 1. ISBN: 84-481-3786-8. 271 p.

6. National Institute of Standards and Technology –NIST–. *Solution Kinetics Database on the Web*. [en línea]. <<http://kinetics.nist.gov/solution/>>. [Consulta: 13 de octubre de 2014].
7. SALAZAR, Federico. *Método UNIFAC*. [en línea]. <https://issuu.com/fsalazar2011/docs/equilibrio_22>. [Consulta: 29 de febrero de 2013].
8. SKOOG, Douglas. “Errores aleatorios”. *Química analítica*. 7a ed. México: McGraw-Hill, 2000. 154 p.
9. SMITH, James; VAN NESS, Hendrick; ABBOTT, Michael. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Traducido y revisado por: Misael Flores Rojas. 7a ed. México: McGraw-Hill, 2007. ISBN-13: 978-0-07-310445-4. 529 p. Apéndice H.
10. SPIEGEL, Murray. *Teoría de la decisión estadística, ensayos de hipótesis y significación*. *Estadística*. México: McGraw-Hill. 177 p.

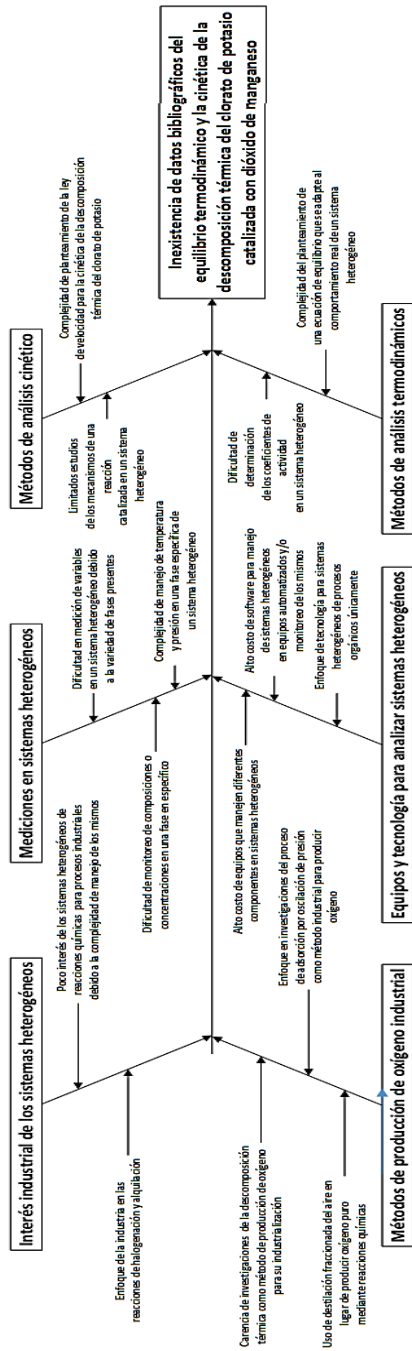
APÉNDICES

Apéndice 1. Requisitos académicos para la elaboración de la investigación

Carrera	Área	Curso	Temática
Ingeniería Química	Área de Química	Química 3	Estequiometría. Reacciones químicas.
		Química 4	Expresión de concentraciones. Equilibrio químico (generalidades). Presiones parciales y totales.
		Química Orgánica 2	Mecanismos de reacción.
	Área de Fisicoquímica	Fisicoquímica 1	Equilibrio de fases.
		Fisicoquímica 2	Equilibrio de fases con reacción.
		Laboratorio de Fisicoquímica 1	Diseño experimental de una investigación.
		Termodinámica 4	Métodos predictivos de coeficientes de actividad: método UNIFAC. Equilibrio termodinámico.
		Cinética de procesos químicos	Ley de la velocidad: diseño a partir de datos experimentales. Reactores intermitentes: usos y diseño.
	Área de Operaciones Unitarias	Balace de masa y energía	Balances de masa
		Transferencia de calor	Materiales idóneos para la transferencia de calor.
		Transferencia de masa	Difusión, adsorción y desorción
	Área de Ciencias Básicas y Complementarias	Estadística 1	Estadística descriptiva.

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. Diagrama de Ishikawa



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 3. Datos experimentales de la investigación

Repetición núm. 1										
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
	X ₁ = 0,80 g.		X ₂ = 1,00 g.		X ₃ = 1,20 g.		X ₄ = 1,40 g.		X ₅ = 1,60 g.	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)
20,00	367,00	2,80	362,00	2,80	368,00	2,80	365,00	2,90	367,00	2,70
40,00	385,00	2,90	382,00	2,90	382,00	3,00	381,00	3,10	383,00	2,80
60,00	404,00	3,10	401,00	2,90	402,00	3,10	400,00	3,20	405,00	2,90
80,00	424,00	3,20	421,00	3,10	419,00	3,20	422,00	3,30	419,00	3,00
100,00	446,00	3,40	442,00	3,20	444,00	3,40	451,00	3,50	449,00	3,20
120,00	469,00	3,50	457,00	3,30	467,00	3,60	465,00	3,70	468,00	3,30
140,00	493,00	3,60	485,00	3,50	492,00	3,70	490,00	3,90	490,00	3,50
160,00	518,00	3,70	511,00	3,70	516,00	3,80	515,00	4,00	516,00	3,60
180,00	544,00	3,90	539,00	3,80	546,00	3,90	542,00	4,20	543,00	3,70
200,00	571,00	4,00	568,00	4,00	570,00	4,10	571,00	4,40	569,00	3,90
220,00	599,00	4,20	592,00	4,30	596,00	4,20	596,00	4,50	593,00	4,00
240,00	628,00	4,40	625,00	4,40	626,00	4,40	626,00	4,80	623,00	4,20
260,00	650,00	4,70	645,00	4,60	649,00	4,60	649,00	4,90	648,00	4,40
280,00	673,00	4,80	671,00	4,70	671,00	4,70	672,00	5,00	672,00	4,50
300,00	677,00	4,80	677,00	4,70	677,00	4,80	673,00	5,10	677,00	4,60
320,00	682,00	4,90	680,00	4,80	680,00	4,90	681,00	5,10	681,00	4,60
340,00	685,00	4,90	682,00	4,80	681,00	4,90	685,00	5,10	684,00	4,70
360,00	687,00	5,00	683,00	4,90	684,00	4,90	688,00	5,20	686,00	4,70

Repetición núm. 2										
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
	X ₁ = 0,80 g.		X ₂ = 1,00 g.		X ₃ = 1,20 g.		X ₄ = 1,40 g.		X ₅ = 1,60 g.	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)
20,00	361,00	2,90	369,00	2,90	371,00	3,00	366,00	2,90	368,00	3,00
40,00	387,00	3,10	385,00	3,00	389,00	3,10	382,00	3,00	384,00	3,10
60,00	406,00	3,20	407,00	3,10	408,00	3,20	401,00	3,10	406,00	3,20
80,00	429,00	3,30	421,00	3,20	428,00	3,40	423,00	3,20	420,00	3,30
100,00	447,00	3,50	451,00	3,40	450,00	3,40	452,00	3,40	450,00	3,40
120,00	469,00	3,60	470,00	3,50	473,00	3,60	466,00	3,50	469,00	3,60
140,00	495,00	3,80	492,00	3,70	497,00	3,80	491,00	3,60	491,00	3,70
160,00	521,00	3,90	518,00	3,80	522,00	3,90	516,00	3,80	517,00	3,90
180,00	546,00	4,10	545,00	4,00	548,00	4,00	543,00	3,90	544,00	4,10
200,00	570,00	4,20	569,00	4,10	568,00	4,10	572,00	4,00	570,00	4,20
220,00	601,00	4,40	594,00	4,30	592,00	4,30	595,00	4,10	594,00	4,40
240,00	624,00	4,50	624,00	4,50	622,00	4,40	625,00	4,30	624,00	4,50
260,00	646,00	4,60	647,00	4,70	647,00	4,50	648,00	4,40	647,00	4,60
280,00	674,00	4,80	670,00	4,80	671,00	4,70	671,00	4,70	671,00	4,70
300,00	679,00	4,80	671,00	4,90	676,00	4,80	672,00	4,80	676,00	4,80
320,00	680,00	4,80	679,00	5,00	680,00	4,80	680,00	4,90	680,00	4,90
340,00	683,00	4,90	683,00	5,00	683,00	4,80	684,00	4,90	683,00	4,90
360,00	684,00	4,90	686,00	5,00	685,00	4,90	687,00	5,00	685,00	5,00

Continuación de apéndice 3.

Repetición núm. 3										
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
	X ₁ = 0,80 g.		X ₂ = 1,00 g.		X ₃ = 1,20 g.		X ₄ = 1,40 g.		X ₅ = 1,60 g.	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)
20,00	363,00	2,90	366,00	2,90	364,00	2,90	367,00	3,00	364,00	2,80
40,00	391,00	3,10	384,00	3,00	389,00	3,00	388,00	3,10	385,00	3,00
60,00	404,00	3,20	407,00	3,10	411,00	3,20	406,00	3,20	409,00	3,10
80,00	428,00	3,40	420,00	3,20	428,00	3,30	428,00	3,30	424,00	3,20
100,00	448,00	3,50	444,00	3,40	447,00	3,40	451,00	3,50	542,00	3,30
120,00	464,00	3,60	466,00	3,50	467,00	3,50	468,00	3,60	468,00	3,50
140,00	493,00	3,70	490,00	3,60	495,00	3,60	490,00	3,70	493,00	3,60
160,00	518,00	3,90	516,00	3,80	519,00	3,80	517,00	3,90	520,00	3,80
180,00	542,00	4,10	540,00	3,90	546,00	4,00	545,00	4,10	547,00	4,00
200,00	565,00	4,20	564,00	4,00	568,00	4,10	574,00	4,30	570,00	4,10
220,00	598,00	4,40	592,00	4,30	592,00	4,20	595,00	4,40	589,00	4,30
240,00	621,00	4,60	620,00	4,40	623,00	4,50	624,00	4,60	614,00	4,40
260,00	642,00	4,70	645,00	4,60	646,00	4,60	642,00	4,70	638,00	4,60
280,00	673,00	4,80	670,00	4,70	672,00	4,80	674,00	4,90	669,00	4,70
300,00	676,00	4,90	674,00	4,80	675,00	4,80	678,00	4,90	678,00	4,80
320,00	678,00	4,90	677,00	4,80	679,00	4,80	680,00	4,90	680,00	4,80
340,00	682,00	5,00	681,00	4,80	682,00	4,90	684,00	5,00	682,00	4,90
360,00	683,00	5,00	683,00	4,90	684,00	4,90	688,00	5,00	685,00	4,90

Datos experimentales promedio										
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
	X ₁ = 0,80 g.		X ₂ = 1,00 g.		X ₃ = 1,20 g.		X ₄ = 1,40 g.		X ₅ = 1,60 g.	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)	(°C)	(bar)
20,00	363,67	2,87	365,67	2,87	367,67	2,90	366,00	2,93	366,33	2,83
40,00	387,67	3,03	383,67	2,97	386,67	3,03	383,67	3,07	384,00	2,97
60,00	404,67	3,17	405,00	3,03	407,00	3,17	402,33	3,17	406,67	3,07
80,00	427,00	3,30	420,67	3,17	425,00	3,30	424,33	3,27	421,00	3,17
100,00	447,00	3,47	445,67	3,33	447,00	3,40	451,33	3,47	480,33	3,30
120,00	467,33	3,57	464,33	3,43	469,00	3,57	466,33	3,60	468,33	3,47
140,00	493,67	3,70	489,00	3,60	494,67	3,70	490,33	3,73	491,33	3,60
160,00	519,00	3,83	515,00	3,77	519,00	3,83	516,00	3,90	517,67	3,77
180,00	544,00	4,03	541,33	3,90	546,67	3,97	543,33	4,07	544,67	3,93
200,00	568,67	4,13	567,00	4,03	568,67	4,10	572,33	4,23	569,67	4,07
220,00	599,33	4,33	592,67	4,30	593,33	4,23	595,33	4,33	592,00	4,23
240,00	624,33	4,50	623,00	4,43	623,67	4,43	625,00	4,57	620,33	4,37
260,00	646,00	4,67	645,67	4,63	647,33	4,57	646,33	4,67	644,33	4,53
280,00	673,33	4,80	670,33	4,73	671,33	4,73	672,33	4,87	670,67	4,63
300,00	677,33	4,83	674,00	4,80	676,00	4,80	674,33	4,93	677,00	4,73
320,00	680,00	4,87	678,67	4,87	679,67	4,83	680,33	4,97	680,33	4,77
340,00	683,33	4,93	682,00	4,87	682,00	4,87	684,33	5,00	683,00	4,83
360,00	684,67	4,97	684,00	4,93	684,33	4,90	687,67	5,07	685,33	4,87

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 4. Metodología de cálculo

Mediante la experimentación se logró caracterizar la presión que produce el oxígeno en el reactor a lo largo del tiempo. Con esto, se logró establecer una relación entre la presión de la reacción a lo largo del tiempo para determinar la concentración de oxígeno en el reactor. Para llevar esto a cabo, se asumió que el reactor se encuentra sellado al vacío, por lo tanto, no hay aire contenido dentro del mismo y el oxígeno se encuentra en estado puro al producirse la reacción dentro del reactor.

La concentración de oxígeno se obtuvo mediante la ecuación de estado corregida del gas ideal, definida como:

$$PV = ZnRT \quad [\text{Ec. 1}]$$

El factor de compresibilidad Z se calculó mediante la correlación generalizada de Pitzer para el segundo coeficiente virial. Esto implicó el cálculo del segundo coeficiente virial B . El segundo coeficiente virial \hat{B} se encuentra en función de los parámetros B^0 y B^1 definidos matemáticamente de la siguiente manera:

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_R^{1,6}} \quad [\text{Ec. 2}]$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_R^{4,2}} \quad [\text{Ec. 3}]$$

$$\hat{B} = B^0 + \omega B^1 \quad [\text{Ec. 4}]$$

El término ω corresponde al factor acéntrico de Pitzer, que se encuentra tabulado en diferentes fuentes bibliográficas en función de la sustancia de trabajo, en este caso, el oxígeno. De igual manera, los términos T_R y P_R se

definen como la temperatura reducida y la presión reducida, matemáticamente descritos como:

$$T_R = \frac{T}{T_C} \quad [\text{Ec. 5}]$$

$$P_R = \frac{P}{P_C} \quad [\text{Ec. 6}]$$

Donde T_C y P_C corresponden a la temperatura crítica y presión crítica de la sustancia de trabajo. Estos valores se encuentran tabulados según sea la identidad de la sustancia.

Una vez determinados los valores de B^0 y B^1 se empleó la correlación generalizada de Pitzer para el segundo virial, donde el factor de compresibilidad Z se encuentra definido mediante la definición matemática:

$$Z = 1 + \hat{B} \frac{P_R}{T_R}$$
$$Z = 1 + B^0 \frac{P_R}{T_R} + \omega B^1 \frac{P_R}{T_R} \quad [\text{Ec. 7}]$$

Reordenando la ecuación 1 se estableció la concentración de oxígeno en cada momento de la reacción de la siguiente manera:

$$C_{O_2} = \frac{P}{ZRT}$$

En la reacción, al producirse el oxígeno en la descomposición térmica, el reactivo clorato de potasio $KClO_3$ y el producto cloruro de potasio KCl se encuentran en fase líquida interactuando con el catalizador en estado sólido. Para determinar la concentración de la fase líquida en función de fracciones, se

determinó el avance de la reacción a partir de la concentración de oxígeno en el reactor de la siguiente manera:

$$\varepsilon = \frac{n_{O_2} - n_{O_2}^0}{\nu} \quad [\text{Ec. 8}]$$

Donde los moles de O_2 en cada tiempo de la reacción se determinaron con:

$$n_{O_2} = C_{O_2}V \quad [\text{Ec. 9}]$$

Una vez determinado el avance de la reacción en cada uno de los tiempos evaluados, los moles de cada componente en la fase líquida se determinaron mediante la siguiente expresión matemática:

$$n_i = n_i^0 \pm \nu \varepsilon \quad [\text{Ec. 10}]$$

El signo de la expresión matemática depende de si se determinan los moles finales de un reactivo (-) o un producto (+).

Con los moles de cada componente en la fase líquida se procedió a determinar las fracciones de ambos componentes mediante la ecuación:

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \quad [\text{Ec. 11}]$$

La determinación de la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs de la reacción involucró el cálculo de los coeficientes de actividad del clorato de potasio y del cloruro de potasio, así como el coeficiente de fugacidad del oxígeno.

El método Unifac es un sistema predictivo que emplea las características de los grupos funcionales de los componentes de la reacción para determinar los coeficientes de actividad en una reacción. Este método utiliza la siguiente sucesión de pasos:

1. Para el sistema de trabajo, se descompone cada especie presente en sus respectivos grupos funcionales en base a la tabulación de grupos funcionales Unifac.
2. Se determinan los parámetros de área R_k y volumen Q_k y los parámetros de interacción energética $v_k^{(i)}$ de todos los grupos funcionales para cada especie en la mezcla.
3. Se aplican una serie de fórmulas de mezclado que relacionan los parámetros individuales para establecer relaciones entre las especies presentes.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad [\text{Ec. 12}]$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad [\text{Ec. 13}]$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad [\text{Ec. 14}]$$

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad [\text{Ec. 15}]$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad [\text{Ec. 16}]$$

$$\theta_k = \frac{\sum_k x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad [\text{Ec. 17}]$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad [\text{Ec. 18}]$$

4. Se evalúa la parte combinatoria y residual para obtener los valores de los coeficientes de actividad.

$$\ln\gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad [\text{Ec. 19}]$$

$$\ln\gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad [\text{Ec. 20}]$$

$$\ln \gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad [\text{Ec. 21}]$$

De esta manera, se determinó la actividad de cada uno de los componentes (KClO₃, KCl) en fase líquida.

La correlación generalizada para coeficientes de fugacidad permitió establecer los diferentes valores de coeficiente de fugacidad del oxígeno conforme avanza la reacción en el reactor. Esta proviene de la correlación generalizada de Pitzer para el factor de compresibilidad mediante el segundo coeficiente virial. El coeficiente de fugacidad por este método se define matemáticamente de la siguiente manera:

$$\ln\phi = \frac{P_R}{T_R} (B^0 + \omega B^1) \quad [\text{Ec. 22}]$$

En donde los valores de B⁰, B¹, P_R y T_R fueron determinados al establecer los parámetros necesarios para calcular el factor de compresibilidad Z.

Una vez determinado los coeficientes de actividad de los componentes líquidos mediante el método UNIFAC y el coeficiente de fugacidad para el oxígeno en fase gaseosa, se estableció la actividad de cada uno de los tres componentes.

La actividad para los componentes líquidos se define como:

$$\hat{a}_{KCl} = \gamma_{KCl} X_{KCl} \quad [\text{Ec. 23}]$$

$$\hat{a}_{KClO_3} = \gamma_{KClO_3} X_{KClO_3} \quad [\text{Ec. 24}]$$

De lo cual se obtuvo una actividad a cada segmento de tiempo, pues la fracción de cada componente varía al igual que su coeficiente de actividad.

Mientras que la actividad para el oxígeno en estado gaseoso se define como:

$$\hat{a}_{O_2} = \phi_{O_2} X_{O_2} \frac{P}{P^0} \quad [\text{Ec. 25}]$$

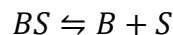
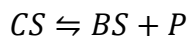
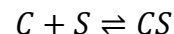
De igual manera que los componentes líquidos, se obtuvo una actividad a cada segmento de tiempo pues la presión del oxígeno dentro del reactor varía con el mismo.

La constante de equilibrio define la proporción entre reactivos y productos que se manifiestan en cada segmento de tiempo para alcanzar el equilibrio. Esta se define matemáticamente como:

$$K = \prod_i \hat{a}_i^{v_i} \quad [\text{Ec. 26}]$$

En donde se emplearon las actividades de los componentes líquidos y el oxígeno gaseoso para determinar la constante de equilibrio en cada segmento de tiempo a sus condiciones determinadas. La actividad de cada componente se eleva al valor de su coeficiente estequiométrico donde el signo varía dependiendo si se trata de un reactivo (-) o un producto (+).

La metodología para obtener la ley de velocidad de reacción de la reacción de descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se basó en la plantear un mecanismo cinético de reacción mediante el enfoque Langmuir-Hinshelwood para reacciones heterogéneas.



Con base en el mecanismo establecido, se determinó, fundamentado en los conceptos previos, una ley de velocidad para cada uno de los pasos del mecanismo. Luego, se determinó el paso limitante de la reacción a partir de planteamientos conceptuales. Con la ley de velocidad de reacción del paso limitante de la reacción, y las otras dos leyes de velocidad como ecuaciones para despejar términos, se sintetizó la ley de velocidad de la reacción total. Mediante el uso del tratamiento de Lineweaver-Burk para datos que se basa en la linealización del modelo obtenido de la ley de velocidad, se obtuvieron la constante de velocidad de reacción y las variables intrínsecas que dependieron de cual paso del mecanismo establecido fue el paso limitante de la reacción.

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 5. Concentraciones de oxígeno en el reactor empleando 0,80 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Concentración de oxígeno en el reactor									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
X ₁ = 0,80 g.									
Tiempo (s)	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	Z	C
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	(mol/L)
20,00	363,67	2,87	4,12	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00058282	0,05410977
40,00	387,67	3,03	4,27	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00062976	0,05517365
60,00	404,67	3,17	4,38	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00066465	0,05616262
80,00	427,00	3,30	4,53	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00069939	0,05664808
100,00	447,00	3,47	4,66	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00073880	0,05785413
120,00	467,33	3,57	4,79	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00076240	0,05788716
140,00	493,67	3,70	4,96	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00079144	0,05798726
160,00	519,00	3,83	5,12	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00081822	0,05815404
180,00	544,00	4,03	5,29	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00085725	0,05931386
200,00	568,67	4,13	5,45	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00087325	0,05899637
220,00	599,33	4,33	5,64	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00090738	0,05969527
240,00	624,33	4,50	5,81	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00093381	0,06024857
260,00	646,00	4,67	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00096032	0,06100557
280,00	673,33	4,80	6,12	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00097658	0,06093549
300,00	677,33	4,83	6,15	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098166	0,06110012
320,00	680,00	4,87	6,17	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098718	0,06134264
340,00	683,33	4,93	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00099934	0,06197196
360,00	684,67	4,97	6,20	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00100551	0,06230345

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Apéndice 6. **Concentraciones de oxígeno en el reactor empleando 1,00 gramo de dióxido de manganeso como catalizador**

Concentración de oxígeno en el reactor									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	$X_1 = 1,00 \text{ g.}$								
	T	P	T_R	P_R	B^0	B^1	w	Z	C
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	(mol/L)
20,00	365,67	2,87	4,13	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00058401	0,05394030
40,00	383,67	2,97	4,25	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00061409	0,05429051
60,00	405,00	3,03	4,39	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00063666	0,05376305
80,00	420,67	3,17	4,49	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00066960	0,05486187
100,00	445,67	3,33	4,65	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00071018	0,05573375
120,00	464,33	3,43	4,77	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00073369	0,05595143
140,00	489,00	3,60	4,93	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00077014	0,05676670
160,00	515,00	3,77	5,10	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00080405	0,05740961
180,00	541,33	3,90	5,27	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00082936	0,05754245
200,00	567,00	4,03	5,43	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00085259	0,05769034
220,00	592,67	4,30	5,60	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00090214	0,05967836
240,00	623,00	4,43	5,80	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00092043	0,05944510
260,00	645,67	4,63	5,94	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00095359	0,06059220
280,00	670,33	4,73	6,10	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00096426	0,06028097
300,00	674,00	4,80	6,13	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00097630	0,06089262
320,00	678,67	4,87	6,16	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098786	0,06143494
340,00	682,00	4,87	6,18	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098642	0,06122063
360,00	684,00	4,93	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00099905	0,06192881

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Apéndice 7. **Concentraciones de oxígeno en el reactor empleando 1,20 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Concentración de oxígeno en el reactor									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	$X_1 = 1,20 \text{ g.}$								
	T	P	T_R	P_R	B^0	B^1	w	Z	C
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	(mol/L)
20,00	367,67	2,90	4,14	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00059198	0,05439677
40,00	386,67	3,03	4,27	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00062931	0,05525729
60,00	407,00	3,17	4,40	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00066535	0,05595962
80,00	425,00	3,30	4,52	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00069889	0,05681039
100,00	447,00	3,40	4,66	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00072459	0,05674235
120,00	469,00	3,57	4,80	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00076251	0,05775715
140,00	494,67	3,70	4,97	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00079141	0,05791174
160,00	519,00	3,83	5,12	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00081822	0,05815404
180,00	546,67	3,97	5,30	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00084261	0,05814457
200,00	568,67	4,10	5,45	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00086629	0,05852700
220,00	593,33	4,23	5,60	0,08	0,06	0,14	0,02	1,00088797	0,05870874
240,00	623,67	4,43	5,80	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00092020	0,05940093
260,00	647,33	4,57	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00093926	0,05961447
280,00	671,33	4,73	6,11	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00096385	0,06021717
300,00	676,00	4,80	6,14	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00097546	0,06076436
320,00	679,67	4,83	6,16	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098098	0,06097016
340,00	682,00	4,87	6,18	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098642	0,06122063
360,00	684,33	4,90	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00099215	0,06148938

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Apéndice 8. Concentraciones de oxígeno en el reactor empleando 1,40 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Concentración de oxígeno en el reactor									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	X _t = 1,40 g.								
	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	Z	C
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	(mol/L)
20,00	366,00	2,93	4,13	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00059780	0,05516518
40,00	383,67	3,07	4,25	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00063497	0,05613563
60,00	402,33	3,17	4,37	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00066367	0,05634632
80,00	424,33	3,27	4,51	0,06	0,05	0,14	0,02	1,00069166	0,05629070
100,00	451,33	3,47	4,69	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00073943	0,05750805
120,00	466,33	3,60	4,78	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00076932	0,05849627
140,00	490,33	3,73	4,94	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00079864	0,05876469
160,00	516,00	3,90	5,10	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00083276	0,05938948
180,00	543,33	4,07	5,28	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00086446	0,05985245
200,00	572,33	4,23	5,47	0,08	0,06	0,14	0,02	1,00089357	0,06016660
220,00	595,33	4,33	5,62	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00090836	0,05995595
240,00	625,00	4,57	5,81	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00094741	0,06109493
260,00	646,33	4,67	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00096019	0,06098346
280,00	672,33	4,87	6,12	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00099057	0,06184630
300,00	674,33	4,93	6,13	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00100317	0,06255394
320,00	680,33	4,97	6,17	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00100742	0,06258649
340,00	684,33	5,00	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00101240	0,06274300
360,00	687,67	5,07	6,21	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00102439	0,06335824

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Apéndice 9. Concentraciones de oxígeno en el reactor empleando 1,60 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Concentración de oxígeno en el reactor									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	X _t = 1,60 g.								
	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	Z	C
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	(mol/L)
20,00	363,67	2,87	4,12	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00058282	0,05410977
40,00	387,67	3,03	4,27	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00062976	0,05517365
60,00	404,67	3,17	4,38	0,06	0,04	0,14	0,02	1,00066465	0,05616262
80,00	427,00	3,30	4,53	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00069939	0,05664808
100,00	447,00	3,47	4,66	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00073880	0,05785413
120,00	467,33	3,57	4,79	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00076240	0,05788716
140,00	493,67	3,70	4,96	0,07	0,05	0,14	0,02	1,00079144	0,05798726
160,00	519,00	3,83	5,12	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00081822	0,05815404
180,00	544,00	4,03	5,29	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00085725	0,05931386
200,00	568,67	4,13	5,45	0,08	0,05	0,14	0,02	1,00087325	0,05899637
220,00	599,33	4,33	5,64	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00090738	0,05969527
240,00	624,33	4,50	5,81	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00093381	0,06024857
260,00	646,00	4,67	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	1,00096032	0,06100557
280,00	673,33	4,80	6,12	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00097658	0,06093549
300,00	677,33	4,83	6,15	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098166	0,06110012
320,00	680,00	4,87	6,17	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00098718	0,06134264
340,00	683,33	4,93	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00099934	0,06197196
360,00	684,67	4,97	6,20	0,10	0,06	0,14	0,02	1,00100551	0,06230345

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Apéndice 10. **Fraciones molares de clorato de potasio y cloruro de potasio en el reactor al equilibrio empleando 0,80 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Fraciones molares de KClO ₃ y KCl										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
Tiempo (s)	X ₁ = 0,80 g.									
	T (°C)	P (bar)	C (mol/L)	n ^(EQ) O ₂ (mol)	ξ (mol)	n ^(EQ) KClO ₃ (mol)	n ^(EQ) KCl (mol)	n ^(TOT) (mol)	X _{KClO₃}	X _{KCl}
20,00	363,67	2,87	0,05410977	0,10821954	0,03607318	0,02985364	0,07214636	0,10200000	0,29268273	0,707317268
40,00	387,67	3,03	0,05517365	0,11034729	0,03678243	0,02843514	0,07356486	0,10200000	0,27877585	0,721224149
60,00	404,67	3,17	0,05616262	0,11232524	0,03744175	0,02711651	0,07488349	0,10200000	0,26584810	0,7341519
80,00	427,00	3,30	0,05664808	0,11329615	0,03776538	0,02646923	0,07553077	0,10200000	0,25950226	0,740497743
100,00	447,00	3,47	0,05785413	0,11570825	0,03856942	0,02486116	0,07713884	0,10200000	0,24373690	0,756263096
120,00	467,33	3,57	0,05788716	0,11577431	0,03859144	0,02481712	0,07718288	0,10200000	0,24330515	0,756694854
140,00	493,67	3,70	0,05798726	0,11597451	0,03865817	0,02468366	0,07731634	0,10200000	0,24199665	0,75800335
160,00	519,00	3,83	0,05815404	0,11630809	0,03876936	0,02446127	0,07753873	0,10200000	0,23981642	0,760183579
180,00	544,00	4,03	0,05931386	0,11862771	0,03954257	0,02291486	0,07908514	0,10200000	0,22465549	0,775344512
200,00	568,67	4,13	0,05899637	0,11799275	0,03933092	0,02333817	0,07866183	0,10200000	0,22880558	0,771194419
220,00	599,33	4,33	0,05969527	0,11939054	0,03979685	0,02240630	0,07959370	0,10200000	0,21966965	0,780330347
240,00	624,33	4,50	0,06024857	0,12049713	0,04016571	0,02166858	0,08033142	0,10200000	0,21243703	0,787562973
260,00	646,00	4,67	0,06100557	0,12201114	0,04067038	0,02065924	0,08134076	0,10200000	0,20254157	0,797458433
280,00	673,33	4,80	0,06093549	0,12187098	0,04062366	0,02075268	0,08124732	0,10200000	0,20345764	0,79654236
300,00	677,33	4,83	0,06110012	0,12220025	0,04073342	0,02053317	0,08146683	0,10200000	0,20130559	0,79864414
320,00	680,00	4,87	0,06134264	0,12268528	0,04089509	0,02020981	0,08179019	0,10200000	0,19813542	0,801864576
340,00	683,33	4,93	0,06197196	0,12394392	0,04131464	0,01937072	0,08262928	0,10200000	0,18990904	0,810090964
360,00	684,67	4,97	0,06230345	0,12460691	0,04153564	0,01892873	0,08307127	0,10200000	0,18557577	0,814424228

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 8, 9, 10, y 11.

Apéndice 11. **Fraciones molares de clorato de potasio y cloruro de potasio en el reactor al equilibrio empleando 1,00 gramo de dióxido de manganeso como catalizador**

Fraciones molares de KClO ₃ y KCl										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
Tiempo (s)	X ₁ = 1,00 g.									
	T (°C)	P (bar)	C (mol/L)	n ^(EQ) O ₂ (mol)	ξ (mol)	n ^(EQ) KClO ₃ (mol)	n ^(EQ) KCl (mol)	n ^(TOT) (mol)	X _{KClO₃}	X _{KCl}
20,00	365,67	2,87	0,05394030	0,10788060	0,03596020	0,03007960	0,07192040	0,10200000	0,29489803	0,705101966
40,00	383,67	2,97	0,05429051	0,10858102	0,03619367	0,02961265	0,07238735	0,10200000	0,29032011	0,709679893
60,00	405,00	3,03	0,05376305	0,10752611	0,03584204	0,03031593	0,07168407	0,10200000	0,29721499	0,702785009
80,00	420,67	3,17	0,05486187	0,10972375	0,03657458	0,02885084	0,07314916	0,10200000	0,28285133	0,717148673
100,00	445,67	3,33	0,05573375	0,11146750	0,03715583	0,02768834	0,07431166	0,10200000	0,27145427	0,728545727
120,00	464,33	3,43	0,05595143	0,11190286	0,03730095	0,02739809	0,07460191	0,10200000	0,26860874	0,731391264
140,00	489,00	3,60	0,05676670	0,11353341	0,03784447	0,02631106	0,07568894	0,10200000	0,25795160	0,742048405
160,00	515,00	3,77	0,05740961	0,11481921	0,03827307	0,02545386	0,07654614	0,10200000	0,24954765	0,750452353
180,00	541,33	3,90	0,05754245	0,11508489	0,03836163	0,02527674	0,07672326	0,10200000	0,24781115	0,752188854
200,00	567,00	4,03	0,05769034	0,11538069	0,03846023	0,02507954	0,07692046	0,10200000	0,24587785	0,754122147
220,00	592,67	4,30	0,05967836	0,11935671	0,03978557	0,02242886	0,07957114	0,10200000	0,21989076	0,780109239
240,00	623,00	4,43	0,05944510	0,11889021	0,03963007	0,02273986	0,07926014	0,10200000	0,22293983	0,777060173
260,00	645,67	4,63	0,06059220	0,12118439	0,04039480	0,02121040	0,08078960	0,10200000	0,20794513	0,792054868
280,00	670,33	4,73	0,06028097	0,12056194	0,04018731	0,02162537	0,08037463	0,10200000	0,21201343	0,787986565
300,00	674,00	4,80	0,06089262	0,12178523	0,04059508	0,02080984	0,08119016	0,10200000	0,20401808	0,795981924
320,00	678,67	4,87	0,06143494	0,12286988	0,04095663	0,02008674	0,08191326	0,10200000	0,19692887	0,803071129
340,00	682,00	4,87	0,06122063	0,12244126	0,04081375	0,02037249	0,08162751	0,10200000	0,19973032	0,80026968
360,00	684,00	4,93	0,06192881	0,12385763	0,04128588	0,01942825	0,08257175	0,10200000	0,19047304	0,809526963

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 8, 9, 10, y 11.

Apéndice 12. **Fraciones molares de clorato de potasio y cloruro de potasio en el reactor al equilibrio empleando 1,20 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Fraciones molares de KClO ₃ y KCl										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
Tiempo (s)	X ₁ = 1,20 g.									
	T	P	C	n ^(EQ) O ₂	ξ	n ^(EQ) KClO ₃	n ^(EQ) KCl	n ^(TOT)	X _{KClO₃}	X _{KCl}
	(°C)	(bar)	(mol/L)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	-	-
20,00	367,67	2,90	0,05439677	0,10879355	0,03626452	0,02947097	0,07252903	0,10200000	0,28893106	0,71106894
40,00	386,67	3,03	0,05525729	0,11051458	0,03683819	0,02832361	0,07367639	0,10200000	0,27768245	0,722317547
60,00	407,00	3,17	0,05595962	0,11191924	0,03730641	0,02738717	0,07461283	0,10200000	0,26850171	0,731498287
80,00	425,00	3,30	0,05681039	0,11362077	0,03787359	0,02625282	0,07574718	0,10200000	0,25738057	0,742619428
100,00	447,00	3,40	0,05674235	0,11348471	0,03782824	0,02634353	0,07565647	0,10200000	0,25826989	0,741730106
120,00	469,00	3,57	0,05775715	0,11551430	0,03850477	0,02499047	0,07700953	0,10200000	0,24500456	0,754995441
140,00	494,67	3,70	0,05791174	0,11582347	0,03860782	0,02478435	0,07721565	0,10200000	0,24298385	0,757016152
160,00	519,00	3,83	0,05815404	0,11630809	0,03876936	0,02446127	0,07753873	0,10200000	0,23981642	0,760183579
180,00	546,67	3,97	0,05814457	0,11628913	0,03876304	0,02447391	0,07752609	0,10200000	0,23994030	0,760059698
200,00	568,67	4,10	0,05852700	0,11705399	0,03901800	0,02396400	0,07803600	0,10200000	0,23494123	0,765058775
220,00	593,33	4,23	0,05870874	0,11741748	0,03913916	0,02372168	0,07827832	0,10200000	0,23256551	0,767434486
240,00	623,67	4,43	0,05940093	0,11880185	0,03960062	0,02279876	0,07920124	0,10200000	0,22351729	0,776482706
260,00	647,33	4,57	0,05961447	0,11922894	0,03974298	0,02251404	0,07948596	0,10200000	0,22072586	0,77927414
280,00	671,33	4,73	0,06021717	0,12043435	0,04014478	0,02171044	0,08028956	0,10200000	0,21284741	0,787152586
300,00	676,00	4,80	0,06076436	0,12152872	0,04050957	0,02098086	0,08101914	0,10200000	0,20569466	0,794305342
320,00	679,67	4,83	0,06097016	0,12194032	0,04064677	0,02070645	0,08129355	0,10200000	0,20300442	0,796995576
340,00	682,00	4,87	0,06122063	0,12244126	0,04081375	0,02037249	0,08162751	0,10200000	0,19973032	0,80026968
360,00	684,33	4,90	0,06148938	0,12297877	0,04099292	0,02001415	0,08198585	0,10200000	0,19621720	0,803782803

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 8, 9, 10, y 11.

Apéndice 13. **Fraciones molares de clorato de potasio y cloruro de potasio en el reactor al equilibrio empleando 1,40 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Fraciones molares de KClO ₃ y KCl										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
Tiempo (s)	X ₁ = 1,40 g.									
	T	P	C	n ^(EQ) O ₂	ξ	n ^(EQ) KClO ₃	n ^(EQ) KCl	n ^(TOT)	X _{KClO₃}	X _{KCl}
	(°C)	(bar)	(mol/L)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	-	-
20,00	366,00	2,93	0,05516518	0,11033036	0,03677679	0,02844643	0,07355357	0,10200000	0,27888653	0,721113472
40,00	383,67	3,07	0,05613563	0,11227126	0,03742375	0,02715249	0,07484751	0,10200000	0,26620090	0,733799097
60,00	402,33	3,17	0,05634632	0,11269264	0,03756421	0,02687158	0,07512842	0,10200000	0,26344682	0,73655318
80,00	424,33	3,27	0,05629070	0,11258141	0,03752714	0,02694573	0,07505427	0,10200000	0,26417382	0,735826177
100,00	451,33	3,47	0,05750805	0,11501610	0,03833870	0,02532260	0,07667740	0,10200000	0,24826079	0,751739209
120,00	466,33	3,60	0,05849627	0,11699255	0,03899752	0,02400497	0,07799503	0,10200000	0,23534283	0,764657166
140,00	490,33	3,73	0,05876469	0,11752938	0,03917646	0,02364708	0,07835292	0,10200000	0,23183410	0,768165903
160,00	516,00	3,90	0,05938948	0,11877895	0,03959298	0,02281403	0,07918597	0,10200000	0,22366698	0,776333024
180,00	543,33	4,07	0,05985245	0,11970490	0,03990163	0,02219673	0,07980327	0,10200000	0,21761500	0,782384995
200,00	572,33	4,23	0,06016660	0,12033320	0,04011107	0,02177787	0,08022213	0,10200000	0,21350848	0,786491519
220,00	595,33	4,33	0,05995595	0,11991189	0,03997063	0,02205874	0,07994126	0,10200000	0,21626215	0,783737848
240,00	625,00	4,57	0,06109493	0,12218985	0,04072995	0,02054010	0,08145990	0,10200000	0,20137352	0,79862648
260,00	646,33	4,67	0,06098346	0,12196692	0,04065564	0,02068872	0,08131128	0,10200000	0,20283056	0,797169438
280,00	672,33	4,87	0,06184630	0,12369259	0,04123086	0,01953827	0,08246173	0,10200000	0,19155168	0,808448321
300,00	674,33	4,93	0,06255394	0,12510788	0,04170263	0,01859475	0,08340525	0,10200000	0,18230144	0,817698563
320,00	680,33	4,97	0,06258649	0,12517297	0,04172432	0,01855135	0,08344865	0,10200000	0,18187599	0,818124007
340,00	684,33	5,00	0,06274300	0,12548600	0,04182867	0,01834267	0,08365733	0,10200000	0,17983006	0,820169943
360,00	687,67	5,07	0,06335824	0,12671648	0,04223883	0,01752235	0,08447765	0,10200000	0,17178770	0,828212296

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 8, 9, 10, y 11.

Apéndice 14. Fracciones molares de clorato de potasio y cloruro de potasio en el reactor al equilibrio empleando 1,60 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Fracciones molares de KClO ₃ y KCl										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
Tiempo (s)	X ₁ = 1,60 g.									
	T	P	C	n ^(EQ) O ₂	ξ	n ^(EQ) KClO ₃	n ^(EQ) KCl	n ^(TOT)	X _{KClO₃}	X _{KCl}
	(°C)	(bar)	(mol/L)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	-	-
20,00	363,67	2,87	0,05410977	0,10821954	0,03607318	0,02985364	0,07214636	0,10200000	0,29268273	0,707317268
40,00	387,67	3,03	0,05517365	0,11034729	0,03678243	0,02843514	0,07356486	0,10200000	0,27877585	0,721224149
60,00	404,67	3,17	0,05616262	0,11232524	0,03744175	0,02711651	0,07488349	0,10200000	0,26584810	0,7341519
80,00	427,00	3,30	0,05664808	0,11329615	0,03776538	0,02646923	0,07553077	0,10200000	0,25950226	0,740497743
100,00	447,00	3,47	0,05785413	0,11570825	0,03856942	0,02486116	0,07713884	0,10200000	0,24373690	0,756263096
120,00	467,33	3,57	0,05788716	0,11577431	0,03859144	0,02481712	0,07718288	0,10200000	0,24330515	0,756694854
140,00	493,67	3,70	0,05798726	0,11597451	0,03865817	0,02468366	0,07731634	0,10200000	0,24199665	0,75800335
160,00	519,00	3,83	0,05815404	0,11630809	0,03876936	0,02446127	0,07753873	0,10200000	0,23981642	0,760183579
180,00	544,00	4,03	0,05931386	0,11862771	0,03954257	0,02291486	0,07908514	0,10200000	0,22465549	0,775344512
200,00	568,67	4,13	0,05899637	0,11799275	0,03933092	0,02333817	0,07866183	0,10200000	0,22880558	0,771194419
220,00	599,33	4,33	0,05969527	0,11939054	0,03979685	0,02240630	0,07959370	0,10200000	0,21966965	0,780330347
240,00	624,33	4,50	0,06024857	0,12049713	0,04016571	0,02166858	0,08033142	0,10200000	0,21243703	0,787562973
260,00	646,00	4,67	0,06100557	0,12201114	0,04067038	0,02065924	0,08134076	0,10200000	0,20254157	0,797458433
280,00	673,33	4,80	0,06093549	0,12187098	0,04062366	0,02075268	0,08124732	0,10200000	0,20345764	0,79654236
300,00	677,33	4,83	0,06110012	0,12220025	0,04073342	0,02053317	0,08146683	0,10200000	0,20130559	0,798694414
320,00	680,00	4,87	0,06134264	0,12268528	0,04089509	0,02020981	0,08179019	0,10200000	0,19813542	0,801864576
340,00	683,33	4,93	0,06197196	0,12394392	0,04131464	0,01937072	0,08262928	0,10200000	0,18990904	0,810090964
360,00	684,67	4,97	0,06230345	0,12460691	0,04153564	0,01892873	0,08307127	0,10200000	0,18557577	0,814424228

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 8, 9, 10, y 11.

Apéndice 15. Método Unifac: determinación de la actividad del clorato de potasio y cloruro de potasio al equilibrio en el reactor empleando 0,80 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Método UNIFAC: Actividad de KClO ₃ y KCl													
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio													
Tiempo (s)	X ₁ = 0,80 g.												
	T	P	X _{KClO₃}	X _{KCl}	T _{m,k}								
	(°C)	(bar)	-	-	T _{1,1}	T _{1,2}	T _{1,3}	T _{2,1}	T _{2,2}	T _{2,3}	T _{3,1}	T _{3,2}	T _{3,3}
20,00	363,67	2,87	0,29268273	0,70731727	1,000	1,000	0,669	1,000	1,000	0,669	0,903	0,903	1,000
40,00	387,67	3,03	0,27877585	0,72122415	1,000	1,000	0,679	1,000	1,000	0,679	0,906	0,906	1,000
60,00	404,67	3,17	0,26584810	0,73415190	1,000	1,000	0,686	1,000	1,000	0,686	0,908	0,908	1,000
80,00	427,00	3,30	0,25950226	0,74049774	1,000	1,000	0,694	1,000	1,000	0,694	0,911	0,911	1,000
100,00	447,00	3,47	0,24373690	0,75626310	1,000	1,000	0,701	1,000	1,000	0,701	0,913	0,913	1,000
120,00	467,33	3,57	0,24330515	0,75669485	1,000	1,000	0,708	1,000	1,000	0,708	0,916	0,916	1,000
140,00	493,67	3,70	0,24199665	0,75800335	1,000	1,000	0,716	1,000	1,000	0,716	0,918	0,918	1,000
160,00	519,00	3,83	0,23981642	0,76018358	1,000	1,000	0,724	1,000	1,000	0,724	0,921	0,921	1,000
180,00	544,00	4,03	0,22465549	0,77534451	1,000	1,000	0,731	1,000	1,000	0,731	0,923	0,923	1,000
200,00	568,67	4,13	0,22880558	0,77119442	1,000	1,000	0,738	1,000	1,000	0,738	0,925	0,925	1,000
220,00	599,33	4,33	0,21966965	0,78033035	1,000	1,000	0,746	1,000	1,000	0,746	0,928	0,928	1,000
240,00	624,33	4,50	0,21243703	0,78756297	1,000	1,000	0,752	1,000	1,000	0,752	0,930	0,930	1,000
260,00	646,00	4,67	0,20254157	0,79745843	1,000	1,000	0,757	1,000	1,000	0,757	0,931	0,931	1,000
280,00	673,33	4,80	0,20345764	0,79654236	1,000	1,000	0,763	1,000	1,000	0,763	0,933	0,933	1,000
300,00	677,33	4,83	0,20130559	0,79869441	1,000	1,000	0,764	1,000	1,000	0,764	0,934	0,934	1,000
320,00	680,00	4,87	0,19813542	0,80186458	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
340,00	683,33	4,93	0,18990904	0,81009096	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
360,00	684,67	4,97	0,18557577	0,81442423	1,000	1,000	0,766	1,000	1,000	0,766	0,934	0,934	1,000

Continuación del apéndice 15.

$\beta_{i,k}$						θ_k			s_k		
$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{2,1}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{2,3}$	θ_1	θ_2	θ_3	s_1	s_2	s_3
0,971	0,971	0,767	1,000	1,000	0,669	0,420	0,512	0,068	0,978	0,978	0,909
0,972	0,972	0,774	1,000	1,000	0,679	0,418	0,517	0,064	0,979	0,979	0,912
0,973	0,973	0,778	1,000	1,000	0,686	0,417	0,522	0,061	0,981	0,981	0,914
0,974	0,974	0,784	1,000	1,000	0,694	0,416	0,525	0,060	0,982	0,982	0,916
0,974	0,974	0,789	1,000	1,000	0,701	0,414	0,530	0,056	0,983	0,983	0,918
0,975	0,975	0,794	1,000	1,000	0,708	0,414	0,531	0,056	0,984	0,984	0,920
0,976	0,976	0,800	1,000	1,000	0,716	0,414	0,531	0,055	0,984	0,984	0,923
0,977	0,977	0,806	1,000	1,000	0,724	0,413	0,532	0,055	0,985	0,985	0,925
0,977	0,977	0,811	1,000	1,000	0,731	0,412	0,537	0,051	0,986	0,986	0,927
0,978	0,978	0,815	1,000	1,000	0,738	0,412	0,536	0,052	0,986	0,986	0,929
0,979	0,979	0,821	1,000	1,000	0,746	0,411	0,539	0,050	0,987	0,987	0,931
0,979	0,979	0,825	1,000	1,000	0,752	0,410	0,542	0,048	0,988	0,988	0,933
0,980	0,980	0,829	1,000	1,000	0,757	0,409	0,545	0,046	0,989	0,989	0,935
0,980	0,980	0,833	1,000	1,000	0,763	0,409	0,545	0,046	0,989	0,989	0,936
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,764	0,409	0,546	0,045	0,989	0,989	0,937
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,765	0,408	0,547	0,045	0,989	0,989	0,937
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,765	0,407	0,550	0,043	0,990	0,990	0,937
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,766	0,407	0,552	0,042	0,990	0,990	0,937

J, L				$\ln Y_k^C$		$\ln Y_k^R$		$\ln Y_k$		Y_k	
J1	J2	L1	L2	$\ln Y_1^C$	$\ln Y_2^C$	$\ln Y_1^R$	$\ln Y_2^R$	$\ln Y_1$	$\ln Y_2$	Y_1	Y_2
0,777	1,092	0,786	1,089	-0,028	-0,004	-0,121	-0,168	-0,149	-0,172	0,861	0,842
0,774	1,087	0,782	1,084	-0,029	-0,004	-0,118	-0,163	-0,147	-0,166	0,863	0,847
0,771	1,083	0,779	1,080	-0,030	-0,003	-0,115	-0,160	-0,146	-0,163	0,865	0,850
0,769	1,081	0,778	1,078	-0,031	-0,003	-0,112	-0,156	-0,143	-0,159	0,867	0,853
0,766	1,076	0,774	1,073	-0,032	-0,003	-0,110	-0,152	-0,142	-0,155	0,868	0,856
0,766	1,075	0,774	1,073	-0,032	-0,003	-0,107	-0,148	-0,139	-0,151	0,870	0,860
0,765	1,075	0,774	1,072	-0,032	-0,003	-0,104	-0,144	-0,136	-0,146	0,873	0,864
0,765	1,074	0,773	1,072	-0,032	-0,003	-0,101	-0,140	-0,133	-0,142	0,876	0,867
0,761	1,069	0,770	1,067	-0,033	-0,002	-0,098	-0,136	-0,131	-0,139	0,877	0,871
0,762	1,071	0,771	1,068	-0,033	-0,002	-0,096	-0,133	-0,128	-0,135	0,879	0,874
0,760	1,068	0,769	1,065	-0,033	-0,002	-0,093	-0,129	-0,126	-0,131	0,881	0,878
0,758	1,065	0,767	1,063	-0,034	-0,002	-0,091	-0,125	-0,124	-0,127	0,883	0,880
0,756	1,062	0,765	1,060	-0,035	-0,002	-0,089	-0,123	-0,123	-0,125	0,884	0,883
0,756	1,062	0,765	1,060	-0,035	-0,002	-0,086	-0,120	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,756	1,062	0,764	1,059	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,755	1,061	0,764	1,058	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,753	1,058	0,762	1,056	-0,036	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,120	0,886	0,887
0,752	1,056	0,761	1,054	-0,036	-0,001	-0,086	-0,119	-0,122	-0,120	0,885	0,887

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21.

Apéndice 16. **Método Unifac: determinación de la actividad del clorato de potasio y cloruro de potasio al equilibrio en el reactor empleando 1,00 gramo de dióxido de manganeso como catalizador**

Método UNIFAC: Actividad de KClO ₃ y KCl													
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio													
X ₁ = 1,00 g.													
Tiempo (s)	T	P	X _{KClO₃}	X _{KCl}	T _{mk}								
	(°C)	(bar)	-	-	T _{1,1}	T _{1,2}	T _{1,3}	T _{2,1}	T _{2,2}	T _{2,3}	T _{3,1}	T _{3,2}	T _{3,3}
20,00	365,67	2,87	0,29489803	0,705101966	1,000	1,000	0,670	1,000	1,000	0,670	0,903	0,903	1,000
40,00	383,67	2,97	0,29032011	0,709679893	1,000	1,000	0,678	1,000	1,000	0,678	0,905	0,905	1,000
60,00	405,00	3,03	0,29721499	0,702785009	1,000	1,000	0,686	1,000	1,000	0,686	0,908	0,908	1,000
80,00	420,67	3,17	0,28285133	0,717148673	1,000	1,000	0,692	1,000	1,000	0,692	0,910	0,910	1,000
100,00	445,67	3,33	0,27145427	0,728545727	1,000	1,000	0,701	1,000	1,000	0,701	0,913	0,913	1,000
120,00	464,33	3,43	0,26860874	0,731391264	1,000	1,000	0,707	1,000	1,000	0,707	0,915	0,915	1,000
140,00	489,00	3,60	0,25795160	0,742048405	1,000	1,000	0,715	1,000	1,000	0,715	0,918	0,918	1,000
160,00	515,00	3,77	0,24954765	0,750452353	1,000	1,000	0,723	1,000	1,000	0,723	0,920	0,920	1,000
180,00	541,33	3,90	0,24781115	0,752188854	1,000	1,000	0,731	1,000	1,000	0,731	0,923	0,923	1,000
200,00	567,00	4,03	0,24587785	0,754122147	1,000	1,000	0,738	1,000	1,000	0,738	0,925	0,925	1,000
220,00	592,67	4,30	0,21989076	0,780109239	1,000	1,000	0,744	1,000	1,000	0,744	0,927	0,927	1,000
240,00	623,00	4,43	0,22293983	0,777060173	1,000	1,000	0,752	1,000	1,000	0,752	0,930	0,930	1,000
260,00	645,67	4,63	0,20794513	0,792054868	1,000	1,000	0,757	1,000	1,000	0,757	0,931	0,931	1,000
280,00	670,33	4,73	0,21201343	0,787986565	1,000	1,000	0,763	1,000	1,000	0,763	0,933	0,933	1,000
300,00	674,00	4,80	0,20401808	0,795981924	1,000	1,000	0,763	1,000	1,000	0,763	0,933	0,933	1,000
320,00	678,67	4,87	0,19692887	0,803071129	1,000	1,000	0,764	1,000	1,000	0,764	0,934	0,934	1,000
340,00	682,00	4,87	0,19973032	0,80026968	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
360,00	684,00	4,93	0,19047304	0,809526963	1,000	1,000	0,766	1,000	1,000	0,766	0,934	0,934	1,000

β _{ik}						θ _k			S _k		
β _{1,1}	β _{1,2}	β _{1,3}	β _{2,1}	β _{2,2}	β _{2,3}	θ ₁	θ ₂	θ ₃	S ₁	S ₂	S ₃
0,971	0,971	0,767	1,000	1,000	0,670	0,420	0,511	0,068	0,977	0,977	0,909
0,972	0,972	0,773	1,000	1,000	0,678	0,420	0,513	0,067	0,978	0,978	0,912
0,973	0,973	0,779	1,000	1,000	0,686	0,421	0,510	0,069	0,978	0,978	0,914
0,973	0,973	0,783	1,000	1,000	0,692	0,419	0,516	0,065	0,980	0,980	0,916
0,974	0,974	0,789	1,000	1,000	0,701	0,417	0,520	0,063	0,981	0,981	0,919
0,975	0,975	0,793	1,000	1,000	0,707	0,417	0,521	0,062	0,982	0,982	0,920
0,976	0,976	0,799	1,000	1,000	0,715	0,416	0,525	0,059	0,983	0,983	0,923
0,977	0,977	0,805	1,000	1,000	0,723	0,415	0,528	0,057	0,984	0,984	0,925
0,977	0,977	0,810	1,000	1,000	0,731	0,414	0,529	0,057	0,985	0,985	0,927
0,978	0,978	0,815	1,000	1,000	0,738	0,414	0,530	0,056	0,985	0,985	0,929
0,979	0,979	0,820	1,000	1,000	0,744	0,411	0,539	0,050	0,987	0,987	0,931
0,979	0,979	0,825	1,000	1,000	0,752	0,411	0,538	0,051	0,987	0,987	0,933
0,980	0,980	0,829	1,000	1,000	0,757	0,410	0,543	0,047	0,989	0,989	0,935
0,980	0,980	0,833	1,000	1,000	0,763	0,410	0,542	0,048	0,989	0,989	0,936
0,980	0,980	0,833	1,000	1,000	0,763	0,409	0,545	0,046	0,989	0,989	0,936
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,764	0,408	0,547	0,044	0,990	0,990	0,937
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,765	0,409	0,546	0,045	0,989	0,989	0,937
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,766	0,407	0,550	0,043	0,990	0,990	0,937

Continuación del apéndice 16.

J, L				$\ln\gamma_K^C$		$\ln\gamma_K^R$		$\ln\gamma_K$		γ_K	
J1	J2	L1	L2	$\ln\gamma_1^C$	$\ln\gamma_2^C$	$\ln\gamma_1^R$	$\ln\gamma_2^R$	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	γ_1	γ_2
0,778	1,093	0,786	1,089	-0,028	-0,004	-0,121	-0,167	-0,149	-0,171	0,862	0,843
0,777	1,091	0,785	1,088	-0,028	-0,004	-0,118	-0,163	-0,146	-0,167	0,864	0,846
0,779	1,094	0,787	1,090	-0,028	-0,004	-0,114	-0,158	-0,142	-0,162	0,867	0,850
0,775	1,089	0,783	1,085	-0,029	-0,004	-0,112	-0,156	-0,141	-0,159	0,868	0,853
0,772	1,085	0,781	1,082	-0,030	-0,003	-0,109	-0,151	-0,139	-0,155	0,870	0,857
0,772	1,084	0,780	1,081	-0,030	-0,003	-0,107	-0,148	-0,137	-0,151	0,872	0,860
0,769	1,080	0,777	1,077	-0,031	-0,003	-0,104	-0,144	-0,135	-0,147	0,874	0,863
0,767	1,077	0,775	1,075	-0,031	-0,003	-0,101	-0,140	-0,132	-0,143	0,876	0,867
0,767	1,077	0,775	1,074	-0,031	-0,003	-0,098	-0,136	-0,130	-0,139	0,879	0,870
0,766	1,076	0,775	1,073	-0,032	-0,003	-0,095	-0,132	-0,127	-0,135	0,881	0,874
0,760	1,068	0,769	1,065	-0,033	-0,002	-0,093	-0,129	-0,127	-0,132	0,881	0,877
0,761	1,069	0,769	1,066	-0,033	-0,002	-0,090	-0,125	-0,124	-0,127	0,884	0,880
0,757	1,064	0,766	1,061	-0,034	-0,002	-0,089	-0,123	-0,123	-0,125	0,884	0,883
0,758	1,065	0,767	1,063	-0,034	-0,002	-0,086	-0,120	-0,120	-0,122	0,887	0,885
0,756	1,062	0,765	1,060	-0,035	-0,002	-0,086	-0,120	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,755	1,060	0,763	1,058	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,755	1,061	0,764	1,059	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,120	0,886	0,886
0,753	1,058	0,762	1,056	-0,036	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,120	0,886	0,887

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21.

Apéndice 17. **Método Unifac: determinación de la actividad del clorato de potasio y cloruro de potasio al equilibrio en el reactor empleando 1,20 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Método UNIFAC: Actividad de $KClO_3$ y KCl													
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio													
$X_1 = 1,20$ g.													
Tiempo (s)	T	P	X_{KClO_3}	X_{KCl}	T_{mk}								
	(°C)	(bar)	-	-	$T_{1,1}$	$T_{1,2}$	$T_{1,3}$	$T_{2,1}$	$T_{2,2}$	$T_{2,3}$	$T_{3,1}$	$T_{3,2}$	$T_{3,3}$
20,00	367,67	2,90	0,28893106	0,71106894	1,000	1,000	0,671	1,000	1,000	0,671	0,903	0,903	1,000
40,00	386,67	3,03	0,27768245	0,72231755	1,000	1,000	0,679	1,000	1,000	0,679	0,906	0,906	1,000
60,00	407,00	3,17	0,26850171	0,73149829	1,000	1,000	0,687	1,000	1,000	0,687	0,908	0,908	1,000
80,00	425,00	3,30	0,25738057	0,74261943	1,000	1,000	0,693	1,000	1,000	0,693	0,911	0,911	1,000
100,00	447,00	3,40	0,25826989	0,74173011	1,000	1,000	0,701	1,000	1,000	0,701	0,913	0,913	1,000
120,00	469,00	3,57	0,24500456	0,75499544	1,000	1,000	0,709	1,000	1,000	0,709	0,916	0,916	1,000
140,00	494,67	3,70	0,24298385	0,75701615	1,000	1,000	0,717	1,000	1,000	0,717	0,918	0,918	1,000
160,00	519,00	3,83	0,23981642	0,76018358	1,000	1,000	0,724	1,000	1,000	0,724	0,921	0,921	1,000
180,00	546,67	3,97	0,23994030	0,76005970	1,000	1,000	0,732	1,000	1,000	0,732	0,923	0,923	1,000
200,00	568,67	4,10	0,23494123	0,76505877	1,000	1,000	0,738	1,000	1,000	0,738	0,925	0,925	1,000
220,00	593,33	4,23	0,23256551	0,76743449	1,000	1,000	0,744	1,000	1,000	0,744	0,927	0,927	1,000
240,00	623,67	4,43	0,22351729	0,77648271	1,000	1,000	0,752	1,000	1,000	0,752	0,930	0,930	1,000
260,00	647,33	4,57	0,22072586	0,77927414	1,000	1,000	0,757	1,000	1,000	0,757	0,931	0,931	1,000
280,00	671,33	4,73	0,21284741	0,78715259	1,000	1,000	0,763	1,000	1,000	0,763	0,933	0,933	1,000
300,00	676,00	4,80	0,20569466	0,79430534	1,000	1,000	0,764	1,000	1,000	0,764	0,933	0,933	1,000
320,00	679,67	4,83	0,20300442	0,79699558	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
340,00	682,00	4,87	0,19973032	0,80026968	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
360,00	684,33	4,90	0,19621720	0,80378280	1,000	1,000	0,766	1,000	1,000	0,766	0,934	0,934	1,000

Continuación del apéndice 17.

β_{lk}						θ_k			s_k		
$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{2,1}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{2,3}$	θ_1	θ_2	θ_3	s_1	s_2	s_3
0,971	0,971	0,768	1,000	1,000	0,671	0,420	0,514	0,067	0,978	0,978	0,910
0,972	0,972	0,774	1,000	1,000	0,679	0,418	0,518	0,064	0,979	0,979	0,912
0,973	0,973	0,779	1,000	1,000	0,687	0,417	0,521	0,062	0,981	0,981	0,914
0,974	0,974	0,784	1,000	1,000	0,693	0,416	0,525	0,059	0,982	0,982	0,916
0,974	0,974	0,789	1,000	1,000	0,701	0,416	0,525	0,059	0,982	0,982	0,918
0,975	0,975	0,795	1,000	1,000	0,709	0,414	0,530	0,056	0,984	0,984	0,920
0,976	0,976	0,800	1,000	1,000	0,717	0,414	0,531	0,055	0,984	0,984	0,923
0,977	0,977	0,806	1,000	1,000	0,724	0,413	0,532	0,055	0,985	0,985	0,925
0,977	0,977	0,811	1,000	1,000	0,732	0,413	0,532	0,055	0,985	0,985	0,928
0,978	0,978	0,815	1,000	1,000	0,738	0,413	0,534	0,054	0,986	0,986	0,929
0,979	0,979	0,820	1,000	1,000	0,744	0,413	0,535	0,053	0,986	0,986	0,931
0,979	0,979	0,825	1,000	1,000	0,752	0,411	0,538	0,051	0,987	0,987	0,933
0,980	0,980	0,829	1,000	1,000	0,757	0,411	0,539	0,050	0,988	0,988	0,935
0,980	0,980	0,833	1,000	1,000	0,763	0,410	0,542	0,048	0,989	0,989	0,936
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,764	0,409	0,544	0,046	0,989	0,989	0,937
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,765	0,409	0,545	0,046	0,989	0,989	0,937
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,765	0,409	0,546	0,045	0,989	0,989	0,937
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,766	0,408	0,548	0,044	0,990	0,990	0,937

J, L				$\ln \gamma_k^C$		$\ln \gamma_k^R$		$\ln \gamma_k$		γ_k	
J1	J2	L1	L2	$\ln \gamma_1^C$	$\ln \gamma_2^C$	$\ln \gamma_1^R$	$\ln \gamma_2^R$	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2
0,777	1,091	0,785	1,087	-0,029	-0,004	-0,120	-0,167	-0,149	-0,171	0,862	0,843
0,774	1,087	0,782	1,084	-0,029	-0,003	-0,118	-0,163	-0,147	-0,167	0,863	0,846
0,772	1,084	0,780	1,081	-0,030	-0,003	-0,115	-0,159	-0,145	-0,162	0,865	0,850
0,769	1,080	0,777	1,077	-0,031	-0,003	-0,113	-0,156	-0,143	-0,159	0,866	0,853
0,769	1,080	0,777	1,077	-0,031	-0,003	-0,109	-0,152	-0,140	-0,155	0,869	0,857
0,766	1,076	0,774	1,073	-0,032	-0,003	-0,107	-0,148	-0,139	-0,151	0,871	0,860
0,766	1,075	0,774	1,073	-0,032	-0,003	-0,104	-0,144	-0,135	-0,146	0,873	0,864
0,765	1,074	0,773	1,072	-0,032	-0,003	-0,101	-0,140	-0,133	-0,142	0,876	0,867
0,765	1,074	0,773	1,072	-0,032	-0,003	-0,098	-0,135	-0,130	-0,138	0,878	0,871
0,764	1,073	0,772	1,070	-0,032	-0,002	-0,095	-0,132	-0,128	-0,135	0,880	0,874
0,763	1,072	0,772	1,069	-0,033	-0,002	-0,093	-0,129	-0,126	-0,131	0,882	0,877
0,761	1,069	0,769	1,066	-0,033	-0,002	-0,090	-0,125	-0,124	-0,127	0,884	0,880
0,760	1,068	0,769	1,065	-0,033	-0,002	-0,088	-0,122	-0,122	-0,124	0,885	0,883
0,758	1,065	0,767	1,063	-0,034	-0,002	-0,086	-0,120	-0,120	-0,122	0,887	0,885
0,757	1,063	0,765	1,061	-0,034	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,756	1,062	0,765	1,060	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,120	-0,121	0,887	0,886
0,755	1,061	0,764	1,059	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,120	0,886	0,886
0,755	1,060	0,763	1,058	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,120	0,886	0,887

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21.

Apéndice 18. **Método Unifac: determinación de la actividad del clorato de potasio y cloruro de potasio al equilibrio en el reactor empleando 1,40 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Método UNIFAC: Actividad de KClO3 y KCl													
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio													
Tiempo (s)	X ₁ = 1,40 g.												
	T	P	X _{KClO3}	X _{KCl}	T _{mk}								
	(°C)	(bar)	-	-	T _{1,1}	T _{1,2}	T _{1,3}	T _{2,1}	T _{2,2}	T _{2,3}	T _{3,1}	T _{3,2}	T _{3,3}
20,00	366,00	2,93	0,27888653	0,72111347	1,000	1,000	0,670	1,000	1,000	0,670	0,903	0,903	1,000
40,00	383,67	3,07	0,26620090	0,73379910	1,000	1,000	0,678	1,000	1,000	0,678	0,905	0,905	1,000
60,00	402,33	3,17	0,26344682	0,73655318	1,000	1,000	0,685	1,000	1,000	0,685	0,908	0,908	1,000
80,00	424,33	3,27	0,26417382	0,73582618	1,000	1,000	0,693	1,000	1,000	0,693	0,911	0,911	1,000
100,00	451,33	3,47	0,24826079	0,75173921	1,000	1,000	0,703	1,000	1,000	0,703	0,914	0,914	1,000
120,00	466,33	3,60	0,23534283	0,76465717	1,000	1,000	0,708	1,000	1,000	0,708	0,915	0,915	1,000
140,00	490,33	3,73	0,23183410	0,76816590	1,000	1,000	0,715	1,000	1,000	0,715	0,918	0,918	1,000
160,00	516,00	3,90	0,22366698	0,77633302	1,000	1,000	0,723	1,000	1,000	0,723	0,921	0,921	1,000
180,00	543,33	4,07	0,21761500	0,78238500	1,000	1,000	0,731	1,000	1,000	0,731	0,923	0,923	1,000
200,00	572,33	4,23	0,21350848	0,78649152	1,000	1,000	0,739	1,000	1,000	0,739	0,926	0,926	1,000
220,00	595,33	4,33	0,21626215	0,78373785	1,000	1,000	0,745	1,000	1,000	0,745	0,928	0,928	1,000
240,00	625,00	4,57	0,20137352	0,79862648	1,000	1,000	0,752	1,000	1,000	0,752	0,930	0,930	1,000
260,00	646,33	4,67	0,20283056	0,79716944	1,000	1,000	0,757	1,000	1,000	0,757	0,931	0,931	1,000
280,00	672,33	4,87	0,19155168	0,80844832	1,000	1,000	0,763	1,000	1,000	0,763	0,933	0,933	1,000
300,00	674,33	4,93	0,18230144	0,81769856	1,000	1,000	0,763	1,000	1,000	0,763	0,933	0,933	1,000
320,00	680,33	4,97	0,18187599	0,81812401	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
340,00	684,33	5,00	0,17983006	0,82016994	1,000	1,000	0,766	1,000	1,000	0,766	0,934	0,934	1,000
360,00	687,67	5,07	0,17178770	0,82821230	1,000	1,000	0,766	1,000	1,000	0,766	0,934	0,934	1,000

β _{ik}						θ _k			S _k		
β _{1,1}	β _{1,2}	β _{1,3}	β _{2,1}	β _{2,2}	β _{2,3}	θ ₁	θ ₂	θ ₃	s ₁	s ₂	s ₃
0,971	0,971	0,768	1,000	1,000	0,670	0,418	0,517	0,064	0,979	0,979	0,909
0,972	0,972	0,773	1,000	1,000	0,678	0,417	0,522	0,061	0,980	0,980	0,911
0,973	0,973	0,778	1,000	1,000	0,685	0,416	0,523	0,061	0,981	0,981	0,913
0,974	0,974	0,784	1,000	1,000	0,693	0,416	0,523	0,061	0,981	0,981	0,916
0,975	0,975	0,790	1,000	1,000	0,703	0,414	0,529	0,057	0,983	0,983	0,919
0,975	0,975	0,794	1,000	1,000	0,708	0,413	0,534	0,054	0,984	0,984	0,920
0,976	0,976	0,799	1,000	1,000	0,715	0,412	0,535	0,053	0,985	0,985	0,922
0,977	0,977	0,805	1,000	1,000	0,723	0,411	0,538	0,051	0,986	0,986	0,925
0,977	0,977	0,810	1,000	1,000	0,731	0,411	0,540	0,049	0,987	0,987	0,927
0,978	0,978	0,816	1,000	1,000	0,739	0,410	0,541	0,048	0,987	0,987	0,929
0,979	0,979	0,820	1,000	1,000	0,745	0,411	0,540	0,049	0,988	0,988	0,931
0,979	0,979	0,825	1,000	1,000	0,752	0,409	0,546	0,045	0,989	0,989	0,933
0,980	0,980	0,829	1,000	1,000	0,757	0,409	0,545	0,046	0,989	0,989	0,935
0,980	0,980	0,833	1,000	1,000	0,763	0,408	0,549	0,043	0,990	0,990	0,936
0,980	0,980	0,833	1,000	1,000	0,763	0,406	0,553	0,041	0,990	0,990	0,936
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,765	0,406	0,553	0,041	0,990	0,990	0,936
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,766	0,406	0,554	0,040	0,991	0,991	0,937
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,766	0,405	0,556	0,038	0,991	0,991	0,937

J, L				$\ln\gamma_k^C$		$\ln\gamma_k^R$		$\ln\gamma_k$		γ_k	
J1	J2	L1	L2	$\ln\gamma_1^C$	$\ln\gamma_2^C$	$\ln\gamma_1^R$	$\ln\gamma_2^R$	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	γ_1	γ_2
0,774	1,087	0,782	1,084	-0,029	-0,004	-0,121	-0,168	-0,150	-0,171	0,860	0,843
0,771	1,083	0,779	1,080	-0,030	-0,003	-0,119	-0,164	-0,149	-0,168	0,862	0,846
0,770	1,082	0,779	1,079	-0,030	-0,003	-0,116	-0,160	-0,146	-0,164	0,864	0,849
0,771	1,082	0,779	1,079	-0,030	-0,003	-0,112	-0,156	-0,143	-0,159	0,867	0,853
0,767	1,077	0,775	1,074	-0,031	-0,003	-0,109	-0,151	-0,141	-0,154	0,869	0,857
0,764	1,073	0,772	1,070	-0,032	-0,002	-0,108	-0,149	-0,140	-0,151	0,870	0,859
0,763	1,072	0,771	1,069	-0,033	-0,002	-0,105	-0,145	-0,137	-0,147	0,872	0,863
0,761	1,069	0,769	1,066	-0,033	-0,002	-0,102	-0,141	-0,135	-0,143	0,874	0,867
0,760	1,067	0,768	1,064	-0,034	-0,002	-0,099	-0,137	-0,132	-0,139	0,876	0,870
0,759	1,066	0,767	1,063	-0,034	-0,002	-0,096	-0,133	-0,130	-0,135	0,879	0,874
0,759	1,066	0,768	1,064	-0,034	-0,002	-0,093	-0,129	-0,127	-0,131	0,881	0,877
0,756	1,062	0,764	1,059	-0,035	-0,002	-0,091	-0,126	-0,125	-0,127	0,882	0,880
0,756	1,062	0,765	1,060	-0,035	-0,002	-0,089	-0,123	-0,123	-0,125	0,884	0,883
0,753	1,058	0,762	1,056	-0,035	-0,002	-0,087	-0,120	-0,122	-0,122	0,885	0,885
0,751	1,055	0,760	1,053	-0,036	-0,001	-0,087	-0,120	-0,123	-0,122	0,884	0,886
0,751	1,055	0,760	1,053	-0,036	-0,001	-0,086	-0,119	-0,122	-0,121	0,885	0,886
0,751	1,055	0,760	1,053	-0,036	-0,001	-0,086	-0,119	-0,122	-0,120	0,885	0,887
0,749	1,052	0,758	1,050	-0,037	-0,001	-0,086	-0,119	-0,123	-0,120	0,885	0,887

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21.

Apéndice 19. Método Unifac: Determinación de la actividad del clorato de potasio y cloruro de potasio al equilibrio en el reactor empleando 1,60 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Método UNIFAC: Actividad de KClO3 y KCl													
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio													
$X_1 = 1,60 \text{ g.}$													
Tiempo (s)	T	P	X_{KClO_3}	X_{KCl}	T_{mk}								
	(°C)	(bar)	-	-	$T_{1,1}$	$T_{1,2}$	$T_{1,3}$	$T_{2,1}$	$T_{2,2}$	$T_{2,3}$	$T_{3,1}$	$T_{3,2}$	$T_{3,3}$
20,00	363,67	2,87	0,29268273	0,70731727	1,000	1,000	0,669	1,000	1,000	0,669	0,903	0,903	1,000
40,00	387,67	3,03	0,27877585	0,72122415	1,000	1,000	0,679	1,000	1,000	0,679	0,906	0,906	1,000
60,00	404,67	3,17	0,26584810	0,73415190	1,000	1,000	0,686	1,000	1,000	0,686	0,908	0,908	1,000
80,00	427,00	3,30	0,25950226	0,74049774	1,000	1,000	0,694	1,000	1,000	0,694	0,911	0,911	1,000
100,00	447,00	3,47	0,24373690	0,75626310	1,000	1,000	0,701	1,000	1,000	0,701	0,913	0,913	1,000
120,00	467,33	3,57	0,24330515	0,75669485	1,000	1,000	0,708	1,000	1,000	0,708	0,916	0,916	1,000
140,00	493,67	3,70	0,24199665	0,75800335	1,000	1,000	0,716	1,000	1,000	0,716	0,918	0,918	1,000
160,00	519,00	3,83	0,23981642	0,76018358	1,000	1,000	0,724	1,000	1,000	0,724	0,921	0,921	1,000
180,00	544,00	4,03	0,22465549	0,77534451	1,000	1,000	0,731	1,000	1,000	0,731	0,923	0,923	1,000
200,00	568,67	4,13	0,22880558	0,77119442	1,000	1,000	0,738	1,000	1,000	0,738	0,925	0,925	1,000
220,00	599,33	4,33	0,21966965	0,78033035	1,000	1,000	0,746	1,000	1,000	0,746	0,928	0,928	1,000
240,00	624,33	4,50	0,21243703	0,78756297	1,000	1,000	0,752	1,000	1,000	0,752	0,930	0,930	1,000
260,00	646,00	4,67	0,20254157	0,79745843	1,000	1,000	0,757	1,000	1,000	0,757	0,931	0,931	1,000
280,00	673,33	4,80	0,20345764	0,79654236	1,000	1,000	0,763	1,000	1,000	0,763	0,933	0,933	1,000
300,00	677,33	4,83	0,20130559	0,79869441	1,000	1,000	0,764	1,000	1,000	0,764	0,934	0,934	1,000
320,00	680,00	4,87	0,19813542	0,80186458	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
340,00	683,33	4,93	0,18990904	0,81009096	1,000	1,000	0,765	1,000	1,000	0,765	0,934	0,934	1,000
360,00	684,67	4,97	0,18557577	0,81442423	1,000	1,000	0,766	1,000	1,000	0,766	0,934	0,934	1,000

Continuación de apéndice 19.

$\beta_{i,k}$						θ_k			s_k		
$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{2,1}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{2,3}$	θ_1	θ_2	θ_3	s_1	s_2	s_3
0,971	0,971	0,767	1,000	1,000	0,669	0,420	0,512	0,068	0,978	0,978	0,909
0,972	0,972	0,774	1,000	1,000	0,679	0,418	0,517	0,064	0,979	0,979	0,912
0,973	0,973	0,778	1,000	1,000	0,686	0,417	0,522	0,061	0,981	0,981	0,914
0,974	0,974	0,784	1,000	1,000	0,694	0,416	0,525	0,060	0,982	0,982	0,916
0,974	0,974	0,789	1,000	1,000	0,701	0,414	0,530	0,056	0,983	0,983	0,918
0,975	0,975	0,794	1,000	1,000	0,708	0,414	0,531	0,056	0,984	0,984	0,920
0,976	0,976	0,800	1,000	1,000	0,716	0,414	0,531	0,055	0,984	0,984	0,923
0,977	0,977	0,806	1,000	1,000	0,724	0,413	0,532	0,055	0,985	0,985	0,925
0,977	0,977	0,811	1,000	1,000	0,731	0,412	0,537	0,051	0,986	0,986	0,927
0,978	0,978	0,815	1,000	1,000	0,738	0,412	0,536	0,052	0,986	0,986	0,929
0,979	0,979	0,821	1,000	1,000	0,746	0,411	0,539	0,050	0,987	0,987	0,931
0,979	0,979	0,825	1,000	1,000	0,752	0,410	0,542	0,048	0,988	0,988	0,933
0,980	0,980	0,829	1,000	1,000	0,757	0,409	0,545	0,046	0,989	0,989	0,935
0,980	0,980	0,833	1,000	1,000	0,763	0,409	0,545	0,046	0,989	0,989	0,936
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,764	0,409	0,546	0,045	0,989	0,989	0,937
0,980	0,980	0,834	1,000	1,000	0,765	0,408	0,547	0,045	0,989	0,989	0,937
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,765	0,407	0,550	0,043	0,990	0,990	0,937
0,981	0,981	0,835	1,000	1,000	0,766	0,407	0,552	0,042	0,990	0,990	0,937

J, L				$\ln v_k^C$		$\ln v_k^R$		$\ln v_k$		v_k	
J1	J2	L1	L2	$\ln v_1^C$	$\ln v_2^C$	$\ln v_1^R$	$\ln v_2^R$	$\ln v_1$	$\ln v_2$	v_1	v_2
0,777	1,092	0,786	1,089	-0,028	-0,004	-0,121	-0,168	-0,149	-0,172	0,861	0,842
0,774	1,087	0,782	1,084	-0,029	-0,004	-0,118	-0,163	-0,147	-0,166	0,863	0,847
0,771	1,083	0,779	1,080	-0,030	-0,003	-0,115	-0,160	-0,146	-0,163	0,865	0,850
0,769	1,081	0,778	1,078	-0,031	-0,003	-0,112	-0,156	-0,143	-0,159	0,867	0,853
0,766	1,076	0,774	1,073	-0,032	-0,003	-0,110	-0,152	-0,142	-0,155	0,868	0,856
0,766	1,075	0,774	1,073	-0,032	-0,003	-0,107	-0,148	-0,139	-0,151	0,870	0,860
0,765	1,075	0,774	1,072	-0,032	-0,003	-0,104	-0,144	-0,136	-0,146	0,873	0,864
0,765	1,074	0,773	1,072	-0,032	-0,003	-0,101	-0,140	-0,133	-0,142	0,876	0,867
0,761	1,069	0,770	1,067	-0,033	-0,002	-0,098	-0,136	-0,131	-0,139	0,877	0,871
0,762	1,071	0,771	1,068	-0,033	-0,002	-0,096	-0,133	-0,128	-0,135	0,879	0,874
0,760	1,068	0,769	1,065	-0,033	-0,002	-0,093	-0,129	-0,126	-0,131	0,881	0,878
0,758	1,065	0,767	1,063	-0,034	-0,002	-0,091	-0,125	-0,124	-0,127	0,883	0,880
0,756	1,062	0,765	1,060	-0,035	-0,002	-0,089	-0,123	-0,123	-0,125	0,884	0,883
0,756	1,062	0,765	1,060	-0,035	-0,002	-0,086	-0,120	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,756	1,062	0,764	1,059	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,755	1,061	0,764	1,058	-0,035	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,121	0,886	0,886
0,753	1,058	0,762	1,056	-0,036	-0,002	-0,086	-0,119	-0,121	-0,120	0,886	0,887
0,752	1,056	0,761	1,054	-0,036	-0,001	-0,086	-0,119	-0,122	-0,120	0,885	0,887

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21.

Apéndice 20. **Correlación generalizada de Lee-Kesler: determinación del coeficiente de fugacidad del oxígeno al equilibrio en el reactor empleando 0,80 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Lee-Kesler: Coeficiente de fugacidad del oxígeno									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	X ₁ = 0,80 g.								
	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	ln φ	φ
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-
20,00	363,67	2,87	4,12	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00058282	1,00058297
40,00	387,67	3,03	4,27	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00062976	1,00062994
60,00	404,67	3,17	4,38	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00066465	1,00066485
80,00	427,00	3,30	4,53	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00069939	1,00069961
100,00	447,00	3,47	4,66	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00073880	1,00073905
120,00	467,33	3,57	4,79	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00076240	1,00076267
140,00	493,67	3,70	4,96	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00079144	1,00079173
160,00	519,00	3,83	5,12	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00081822	1,00081853
180,00	544,00	4,03	5,29	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00085725	1,00085759
200,00	568,67	4,13	5,45	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00087325	1,00087360
220,00	599,33	4,33	5,64	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00090738	1,00090777
240,00	624,33	4,50	5,81	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00093381	1,00093422
260,00	646,00	4,67	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00096032	1,00096075
280,00	673,33	4,80	6,12	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00097658	1,00097703
300,00	677,33	4,83	6,15	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098166	1,00098211
320,00	680,00	4,87	6,17	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098718	1,00098764
340,00	683,33	4,93	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00099934	1,00099981
360,00	684,67	4,97	6,20	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00100551	1,00100598

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 22.

Apéndice 21. **Correlación generalizada de Lee-Kesler: determinación del coeficiente de fugacidad del oxígeno al equilibrio en el reactor empleando 1,00 gramo de dióxido de manganeso como catalizador**

Lee-Kesler: Coeficiente de fugacidad del oxígeno									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	X ₁ = 1,00 g.								
	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	ln φ	φ
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-
20,00	365,67	2,87	4,13	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00058401	1,00058417
40,00	383,67	2,97	4,25	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00061409	1,00061426
60,00	405,00	3,03	4,39	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00063666	1,00063684
80,00	420,67	3,17	4,49	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00066960	1,00066980
100,00	445,67	3,33	4,65	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00071018	1,00071041
120,00	464,33	3,43	4,77	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00073369	1,00073393
140,00	489,00	3,60	4,93	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00077014	1,00077041
160,00	515,00	3,77	5,10	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00080405	1,00080435
180,00	541,33	3,90	5,27	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00082936	1,00082968
200,00	567,00	4,03	5,43	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00085259	1,00085292
220,00	592,67	4,30	5,60	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00090214	1,00090252
240,00	623,00	4,43	5,80	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00092043	1,00092083
260,00	645,67	4,63	5,94	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00095359	1,00095401
280,00	670,33	4,73	6,10	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00096426	1,00096470
300,00	674,00	4,80	6,13	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00097630	1,00097675
320,00	678,67	4,87	6,16	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098786	1,00098832
340,00	682,00	4,87	6,18	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098642	1,00098688
360,00	684,00	4,93	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00099905	1,00099952

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 22.

Apéndice 22. **Correlación generalizada de Lee-Kesler: determinación del coeficiente de fugacidad del oxígeno al equilibrio en el reactor empleando 1,20 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Lee-Kesler: Coeficiente de fugacidad del oxígeno									
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	X ₁ = 1,20 g.								
	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	ln φ	φ
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-
20,00	367,67	2,90	4,14	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00059198	1,00059214
40,00	386,67	3,03	4,27	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00062931	1,00062948
60,00	407,00	3,17	4,40	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00066535	1,00066555
80,00	425,00	3,30	4,52	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00069889	1,00069911
100,00	447,00	3,40	4,66	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00072459	1,00072483
120,00	469,00	3,57	4,80	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00076251	1,00076278
140,00	494,67	3,70	4,97	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00079141	1,00079170
160,00	519,00	3,83	5,12	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00081822	1,00081853
180,00	546,67	3,97	5,30	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00084261	1,00084294
200,00	568,67	4,10	5,45	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00086629	1,00086664
220,00	593,33	4,23	5,60	0,08	0,06	0,14	0,02	0,00088797	1,00088834
240,00	623,67	4,43	5,80	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00092020	1,00092060
260,00	647,33	4,57	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00093926	1,00093967
280,00	671,33	4,73	6,11	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00096385	1,00096428
300,00	676,00	4,80	6,14	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00097546	1,00097590
320,00	679,67	4,83	6,16	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098098	1,00098143
340,00	682,00	4,87	6,18	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098642	1,00098688
360,00	684,33	4,90	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00099215	1,00099262

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 22.

Apéndice 23. **Correlación generalizada de Lee-Kesler: determinación del coeficiente de fugacidad del oxígeno al equilibrio en el reactor empleando 1,40 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Lee-Kesler: Coeficiente de fugacidad del oxígeno									
Dióxido de manganeso empleado en 12.5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	X ₁ = 1,40 g.								
	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	ln φ	φ
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-
20,00	366,00	2,93	4,13	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00059780	1,00059796
40,00	383,67	3,07	4,25	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00063497	1,00063515
60,00	402,33	3,17	4,37	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00066367	1,00066387
80,00	424,33	3,27	4,51	0,06	0,05	0,14	0,02	0,00069166	1,00069188
100,00	451,33	3,47	4,69	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00073943	1,00073968
120,00	466,33	3,60	4,78	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00076932	1,00076959
140,00	490,33	3,73	4,94	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00079864	1,00079894
160,00	516,00	3,90	5,10	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00083276	1,00083308
180,00	543,33	4,07	5,28	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00086446	1,00086480
200,00	572,33	4,23	5,47	0,08	0,06	0,14	0,02	0,00089357	1,00089394
220,00	595,33	4,33	5,62	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00090836	1,00090874
240,00	625,00	4,57	5,81	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00094741	1,00094783
260,00	646,33	4,67	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00096019	1,00096062
280,00	672,33	4,87	6,12	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00099057	1,00099103
300,00	674,33	4,93	6,13	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00100317	1,00100365
320,00	680,33	4,97	6,17	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00100742	1,00100790
340,00	684,33	5,00	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00101240	1,00101288
360,00	687,67	5,07	6,21	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00102439	1,00102488

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 22.

Apéndice 24. **Correlación generalizada de Lee-Kesler: determinación del coeficiente de fugacidad del oxígeno al equilibrio en el reactor empleando 1,60 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Lee-Kesler: Coeficiente de fugacidad del oxígeno									
Dióxido de manganeso empleado en 12.5 g. de clorato de potasio									
Tiempo (s)	X ₁ = 1,60 g.								
	T	P	T _R	P _R	B ⁰	B ¹	w	ln φ	φ
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-
20,00	363,67	2,87	4,12	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00058282	1,00058297
40,00	387,67	3,03	4,27	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00062976	1,00062994
60,00	404,67	3,17	4,38	0,06	0,04	0,14	0,02	0,00066465	1,00066485
80,00	427,00	3,30	4,53	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00069939	1,00069961
100,00	447,00	3,47	4,66	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00073880	1,00073905
120,00	467,33	3,57	4,79	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00076240	1,00076267
140,00	493,67	3,70	4,96	0,07	0,05	0,14	0,02	0,00079144	1,00079173
160,00	519,00	3,83	5,12	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00081822	1,00081853
180,00	544,00	4,03	5,29	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00085725	1,00085759
200,00	568,67	4,13	5,45	0,08	0,05	0,14	0,02	0,00087325	1,00087360
220,00	599,33	4,33	5,64	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00090738	1,00090777
240,00	624,33	4,50	5,81	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00093381	1,00093422
260,00	646,00	4,67	5,95	0,09	0,06	0,14	0,02	0,00096032	1,00096075
280,00	673,33	4,80	6,12	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00097658	1,00097703
300,00	677,33	4,83	6,15	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098166	1,00098211
320,00	680,00	4,87	6,17	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00098718	1,00098764
340,00	683,33	4,93	6,19	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00099934	1,00099981
360,00	684,67	4,97	6,20	0,10	0,06	0,14	0,02	0,00100551	1,00100598

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 22.

Apéndice 25. Actividades de producto y reactivos en el reactor empleando 0,80 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Actividades de KClO₃, KCl y O₂										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
X ₁ = 0,80 g.										
Tiempo (s)	T	P	X _{KClO₃}	X _{KCl}	Y _{KClO₃}	Y _{KCl}	φ _{O₂}	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-	-
20,00	363,67	2,87	0,29268273	0,70731727	0,86132546	0,84238349	1,00058297	0,25209509	0,59583239	2,868338
40,00	387,67	3,03	0,27877585	0,72122415	0,86345376	0,84670893	1,00062994	0,24071006	0,61066693	3,035244
60,00	404,67	3,17	0,26584810	0,73415190	0,86458365	0,84958180	1,00066485	0,22984792	0,62372210	3,169355
80,00	427,00	3,30	0,25950226	0,74049774	0,86689709	0,85339143	1,00069961	0,22496175	0,63193442	3,302309
100,00	447,00	3,47	0,24373690	0,75626310	0,86796891	0,85648679	1,00073905	0,21155606	0,64772935	3,469229
120,00	467,33	3,57	0,24330515	0,75669485	0,87031265	0,85973844	1,00076267	0,21175155	0,65055965	3,569387
140,00	493,67	3,70	0,24199665	0,75800335	0,87312429	0,86372647	1,00079173	0,21129315	0,65470756	3,702929
160,00	519,00	3,83	0,23981642	0,76018358	0,87559418	0,86734251	1,00081853	0,20998186	0,65933954	3,836471
180,00	544,00	4,03	0,22465549	0,77534451	0,87679318	0,87057535	1,00085759	0,19697640	0,67499582	4,036792
200,00	568,67	4,13	0,22880558	0,77119442	0,87947096	0,87382664	1,00087360	0,20122786	0,67389023	4,136521
220,00	599,33	4,33	0,21966965	0,78033035	0,88144189	0,87750327	1,00090777	0,19362603	0,68474243	4,338295
240,00	624,33	4,50	0,21243703	0,78756297	0,88295348	0,88035130	1,00093422	0,18757201	0,69333208	4,504204
260,00	646,00	4,67	0,20254157	0,79745843	0,88389028	0,88268816	1,00096075	0,17902452	0,70390712	4,671115
280,00	673,33	4,80	0,20345764	0,79654236	0,88607270	0,88561332	1,00097703	0,18027826	0,70542853	4,80469
300,00	677,33	4,83	0,20130559	0,79869441	0,88619672	0,88601235	1,00098211	0,17839635	0,70765312	4,83808
320,00	680,00	4,87	0,19813542	0,80186458	0,88613730	0,88626458	1,00098764	0,17557519	0,71066417	4,870965
340,00	683,33	4,93	0,18990904	0,81009096	0,88571793	0,88654998	1,00099981	0,16820584	0,71818613	4,938266
360,00	684,67	4,97	0,18557577	0,81442423	0,88546705	0,88665776	1,00100598	0,16432123	0,72211556	4,971663

Fuente: elaboración propia, Apéndice 4: Ecuación 23, 24 y 25.

Apéndice 26. Actividades de producto y reactivos en el reactor empleando 1,00 gramo de dióxido de manganeso como catalizador

Actividades de KClO₃, KCl y O₂										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
X ₁ = 1,00 g.										
Tiempo (s)	T	P	X _{KClO₃}	X _{KCl}	Y _{KClO₃}	Y _{KCl}	φ _{O₂}	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-	-
20,00	363,67	2,87	0,29489803	0,70510197	0,86182311	0,84282903	1,00058417	0,25414994	0,59428041	2,868341
40,00	387,67	3,03	0,29032011	0,70967989	0,86395786	0,84619855	1,00061426	0,25082434	0,60053010	3,035197
60,00	404,67	3,17	0,29721499	0,70278501	0,86748154	0,85026595	1,00063684	0,25782852	0,59755416	3,169266
80,00	427,00	3,30	0,28285133	0,71714867	0,86819052	0,85272838	1,00066980	0,24556884	0,61153303	3,30221
100,00	447,00	3,47	0,27145427	0,72854573	0,87024889	0,85672200	1,00071041	0,23623278	0,62416115	3,469129
120,00	467,33	3,57	0,26860874	0,73139126	0,87218564	0,85966326	1,00073393	0,23427668	0,62875020	3,569284
140,00	493,67	3,70	0,25795160	0,74204840	0,87400311	0,86326375	1,00077041	0,22545050	0,64058349	3,702851
160,00	519,00	3,83	0,24954765	0,75045235	0,87602141	0,86690964	1,00080435	0,21860908	0,65057438	3,836417
180,00	544,00	4,03	0,24781115	0,75218885	0,87850357	0,87049846	1,00082968	0,21770298	0,65477924	4,03668
200,00	568,67	4,13	0,24587785	0,75412215	0,88076616	0,87381124	1,00085292	0,21656089	0,65896041	4,136435
220,00	599,33	4,33	0,21989076	0,78010924	0,88087962	0,87670438	1,00090252	0,19369729	0,68392519	4,338272
240,00	624,33	4,50	0,22293983	0,77706017	0,88371436	0,88029490	1,00092083	0,19701513	0,68404211	4,504144
260,00	646,00	4,67	0,20794513	0,79205487	0,88430658	0,88269517	1,00095401	0,18388725	0,69914300	4,671119
280,00	673,33	4,80	0,21201343	0,78798657	0,88654737	0,88536604	1,00096470	0,18795995	0,69765654	4,804631
300,00	677,33	4,83	0,20401808	0,79598192	0,88616851	0,88568685	1,00097675	0,18079439	0,70499072	4,838054
320,00	680,00	4,87	0,19692887	0,80307113	0,88594019	0,88611861	1,00098832	0,17446720	0,71161627	4,870968
340,00	683,33	4,93	0,19973032	0,80026968	0,88641517	0,88648138	1,00098688	0,17704398	0,70942417	4,938202
360,00	684,67	4,97	0,19047304	0,80952696	0,88581267	0,88662202	1,00099952	0,16872343	0,71774443	4,971631

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 23, 24 y 25.

Apéndice 27. Actividades de producto y reactivos en el reactor empleando 1,20 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Actividades de KClO ₃ , KCl y O ₂										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
X ₁ = 1,20 g.										
Tiempo (s)	T	P	X _{KClO₃}	X _{KCl}	Y _{KClO₃}	Y _{KCl}	Φ _{O₂}	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-	-
20,00	363,67	2,87	0,28893106	0,71106894	0,86155981	0,84308865	1,00059214	0,24893139	0,59949416	2,868364
40,00	387,67	3,03	0,27768245	0,72231755	0,86321633	0,84649925	1,00062948	0,23970003	0,61144126	3,035243
60,00	404,67	3,17	0,26850171	0,73149829	0,86512905	0,85005024	1,00066555	0,23228863	0,62181030	3,169357
80,00	427,00	3,30	0,25738057	0,74261943	0,86645801	0,85301195	1,00069911	0,22300946	0,63346324	3,302307
100,00	447,00	3,47	0,25826989	0,74173011	0,86923924	0,85671653	1,00072483	0,22449833	0,63545244	3,469179
120,00	467,33	3,57	0,24500456	0,75499544	0,87064998	0,86002379	1,00076278	0,21331321	0,64931404	3,569387
140,00	493,67	3,70	0,24298385	0,75701615	0,87331697	0,86388770	1,00079170	0,21220192	0,65397695	3,702929
160,00	519,00	3,83	0,23981642	0,76018358	0,87559418	0,86734251	1,00081853	0,20998186	0,65933954	3,836471
180,00	544,00	4,03	0,23994030	0,76005970	0,87834525	0,87110851	1,00084294	0,21075043	0,66209447	4,036733
200,00	568,67	4,13	0,23494123	0,76505877	0,87998900	0,87389484	1,00086664	0,20674569	0,66858092	4,136492
220,00	599,33	4,33	0,23256551	0,76743449	0,88199994	0,87691438	1,00088834	0,20512277	0,67297434	4,338211
240,00	624,33	4,50	0,22351729	0,77648271	0,88381745	0,88037624	1,00092060	0,19754848	0,68359692	4,504143
260,00	646,00	4,67	0,22072586	0,77927414	0,88549266	0,88298522	1,00093967	0,19545113	0,68808755	4,671052
280,00	673,33	4,80	0,21284741	0,78715259	0,88669134	0,88547701	1,00096428	0,18872996	0,69700552	4,804629
300,00	677,33	4,83	0,20569466	0,79430534	0,88645526	0,88590687	1,00097590	0,18233911	0,70368056	4,83805
320,00	680,00	4,87	0,20300442	0,79699558	0,88650885	0,88626540	1,00098143	0,17996522	0,70634960	4,870935
340,00	683,33	4,93	0,19973032	0,80026968	0,88641517	0,88648138	1,00098688	0,17704398	0,70942417	4,938202
360,00	684,67	4,97	0,19621720	0,80378280	0,88630211	0,88669541	1,00099262	0,17390772	0,71271052	4,971597

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 23, 24 y 25.

Apéndice 28. Actividades de producto y reactivos en el reactor empleando 1,40 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Actividades de KClO ₃ , KCl y O ₂										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
X ₁ = 1,40 g.										
Tiempo (s)	T	P	X _{KClO₃}	X _{KCl}	Y _{KClO₃}	Y _{KCl}	Φ _{O₂}	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-	-
20,00	363,67	2,87	0,27888653	0,72111347	0,86039488	0,84254338	1,00059796	0,23995254	0,60756938	2,868381
40,00	387,67	3,03	0,26620090	0,73379910	0,86176294	0,84570663	1,00063515	0,22940207	0,62057876	3,03526
60,00	404,67	3,17	0,26344682	0,73655318	0,86405949	0,84911584	1,00066387	0,22763373	0,62541897	3,169352
80,00	427,00	3,30	0,26417382	0,73582618	0,86697593	0,85301499	1,00069188	0,22903235	0,62767076	3,302283
100,00	447,00	3,47	0,24826079	0,75173921	0,86887893	0,85726285	1,00073968	0,21570857	0,64443809	3,469231
120,00	467,33	3,57	0,23534283	0,76465717	0,86951226	0,85946756	1,00076959	0,20463348	0,65719803	3,569412
140,00	493,67	3,70	0,23183410	0,76816590	0,87189300	0,86309498	1,00079894	0,20213453	0,66300013	3,702956
160,00	519,00	3,83	0,22366698	0,77633302	0,87391497	0,86672011	1,00083308	0,19546592	0,67286344	3,836527
180,00	544,00	4,03	0,21761500	0,78238500	0,87613804	0,87040835	1,00086480	0,19066078	0,68099443	4,036821
200,00	568,67	4,13	0,21350848	0,78649152	0,87852797	0,87413007	1,00089394	0,18757317	0,68749589	4,136605
220,00	599,33	4,33	0,21626215	0,78373785	0,88081098	0,87699077	1,00090874	0,19048608	0,68733086	4,338299
240,00	624,33	4,50	0,20137352	0,79862648	0,88209913	0,88033273	1,00094783	0,17763147	0,70305703	4,504265
260,00	646,00	4,67	0,20283056	0,79716944	0,88394028	0,88272694	1,00096062	0,17929010	0,70368294	4,67115
280,00	673,33	4,80	0,19155168	0,80844832	0,88503006	0,88542317	1,00099103	0,16952899	0,71581888	4,804757
300,00	677,33	4,83	0,18230144	0,81769856	0,88443490	0,88556931	1,00100365	0,16123375	0,72412875	4,838184
320,00	680,00	4,87	0,18187599	0,81812401	0,88484905	0,88618871	1,00100790	0,16093280	0,72501226	4,871063
340,00	683,33	4,93	0,17983006	0,82016994	0,88498111	0,88658677	1,00101288	0,15914620	0,72715182	4,938333
360,00	684,67	4,97	0,17178770	0,82821230	0,88458381	0,88687805	1,00102488	0,15196062	0,73452331	4,971757

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 23, 24 y 25.

Apéndice 29. Actividades de producto y reactivos en el reactor empleando 1,60 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Actividades de KClO₃, KCl y O₂										
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio										
X ₁ = 1,60 g.										
Tiempo (s)	T	P	X _{KClO₃}	X _{KCl}	Y _{KClO₃}	Y _{KCl}	Φ _{O₂}	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	-	-	-	-
20,00	363,67	2,87	0,29268273	0,70731727	0,86132546	0,84238349	1,00058297	0,25209509	0,59583239	2,868338
40,00	387,67	3,03	0,27877585	0,72122415	0,86345376	0,84670893	1,00062994	0,24071006	0,61066693	3,035244
60,00	404,67	3,17	0,26584810	0,73415190	0,86458365	0,84958180	1,00066485	0,22984792	0,62372210	3,169355
80,00	427,00	3,30	0,25950226	0,74049774	0,86689709	0,85339143	1,00069961	0,22496175	0,63193442	3,302309
100,00	447,00	3,47	0,24373690	0,75626310	0,86796891	0,85648679	1,00073905	0,21155606	0,64772935	3,469229
120,00	467,33	3,57	0,24330515	0,75669485	0,87031265	0,85973844	1,00076267	0,21175155	0,65055965	3,569387
140,00	493,67	3,70	0,24199665	0,75800335	0,87312429	0,86372647	1,00079173	0,21129315	0,65470756	3,702929
160,00	519,00	3,83	0,23981642	0,76018358	0,87559418	0,86734251	1,00081853	0,20998186	0,65933954	3,836471
180,00	544,00	4,03	0,22465549	0,77534451	0,87679318	0,87057535	1,00085759	0,19697640	0,67499582	4,036792
200,00	568,67	4,13	0,22880558	0,77119442	0,87947096	0,87382664	1,00087360	0,20122786	0,67389023	4,136521
220,00	599,33	4,33	0,21966965	0,78033035	0,88144189	0,87750327	1,00090777	0,19362603	0,68474243	4,338295
240,00	624,33	4,50	0,21243703	0,78756297	0,88295348	0,88035130	1,00093422	0,18757201	0,69333208	4,504204
260,00	646,00	4,67	0,20254157	0,79745843	0,88389028	0,88268816	1,00096075	0,17902452	0,70390712	4,671115
280,00	673,33	4,80	0,20345764	0,79654236	0,88607270	0,88561332	1,00097703	0,18027826	0,70542853	4,80469
300,00	677,33	4,83	0,20130559	0,79869441	0,88619672	0,88601235	1,00098211	0,17839635	0,70765312	4,83808
320,00	680,00	4,87	0,19813542	0,80186458	0,88613730	0,88626458	1,00098764	0,17557519	0,71066417	4,870965
340,00	683,33	4,93	0,18990904	0,81009096	0,88571793	0,88654998	1,00099981	0,16820584	0,71818613	4,938266
360,00	684,67	4,97	0,18557577	0,81442423	0,88546705	0,88665776	1,00100598	0,16432123	0,72211556	4,971663

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 23, 24 y 25.

Apéndice 30. Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción empleando 0,80 gramos de dióxido de manganeso como catalizador

Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción							
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio							
X ₁ = 0,80 g.							
Tiempo (s)	T	P	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}	K	ΔG
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	J/mol
20,00	363,67	2,87	0,25209509	0,59583239	2,86833785	131,828818	14759,3485
40,00	387,67	3,03	0,24071006	0,61066693	3,03524416	179,970461	16736,6860
60,00	404,67	3,17	0,22984792	0,62372210	3,16935468	234,430240	18360,0553
80,00	427,00	3,30	0,22496175	0,63193442	3,30230872	284,170948	20056,4354
100,00	447,00	3,47	0,21155606	0,64772935	3,46922871	391,412807	22185,7756
120,00	467,33	3,57	0,21175155	0,65055965	3,56938686	429,241722	23553,4299
140,00	493,67	3,70	0,21129315	0,65470756	3,70292940	487,483766	25402,8439
160,00	519,00	3,83	0,20998186	0,65933954	3,83647102	556,737454	27279,6197
180,00	544,00	4,03	0,19697640	0,67499582	4,03679229	772,472435	30074,9007
200,00	568,67	4,13	0,20122786	0,67389023	4,13652054	793,793688	31567,3186
220,00	599,33	4,33	0,19362603	0,68474243	4,33829483	1021,137370	34524,5858
240,00	624,33	4,50	0,18757201	0,69333208	4,50420398	1248,534847	37008,3211
260,00	646,00	4,67	0,17902452	0,70390712	4,67115018	1575,713130	39542,6415
280,00	673,33	4,80	0,18027826	0,70542853	4,80468974	1698,303733	41635,1767
300,00	677,33	4,83	0,17839635	0,70765312	4,83808022	1781,919663	42153,1643
320,00	680,00	4,87	0,17557519	0,71066417	4,87096471	1893,422320	42662,2603
340,00	683,33	4,93	0,16820584	0,71818613	4,93826575	2195,408082	43712,1093
360,00	684,67	4,97	0,16432123	0,72211556	4,97166304	2373,182294	44240,6271

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 26.

Apéndice 31. **Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción empleando 1,00 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción							
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio							
Tiempo (s)	X ₁ = 1,00 g.						
	T	P	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}	K	
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	
						ΔG J/mol	
20,00	363,67	2,87	0,25414994	0,59428041	2,86834128	129,031359	14694,4976
40,00	387,67	3,03	0,25082434	0,60053010	3,03519658	160,284189	16363,3128
60,00	404,67	3,17	0,25782852	0,59755416	3,16926598	170,989213	17298,3938
80,00	427,00	3,30	0,24556884	0,61153303	3,30221034	223,309662	19200,8078
100,00	447,00	3,47	0,23623278	0,62416115	3,46912943	291,457114	21089,9335
120,00	467,33	3,57	0,23427668	0,62875020	3,56928436	327,522831	22502,5726
140,00	493,67	3,70	0,22545050	0,64058349	3,70285052	409,880847	24691,1896
160,00	519,00	3,83	0,21860908	0,65057438	3,83641667	500,074635	26816,4667
180,00	544,00	4,03	0,21770298	0,65477924	4,03667972	595,023265	28894,4646
200,00	568,67	4,13	0,21656089	0,65896041	4,13643509	655,295548	30660,8052
220,00	599,33	4,33	0,19369729	0,68392519	4,33827210	1017,935988	34508,9395
240,00	624,33	4,50	0,19701513	0,68404211	4,50414371	1101,547564	36358,1608
260,00	646,00	4,67	0,18388725	0,69914300	4,67111873	1473,301127	39181,7078
280,00	673,33	4,80	0,18795995	0,69765654	4,80463054	1528,032812	41043,7449
300,00	677,33	4,83	0,18079439	0,70499072	4,83805428	1721,904618	41960,2330
320,00	680,00	4,87	0,17446720	0,71161627	4,87096801	1922,693181	42748,9907
340,00	683,33	4,93	0,17704398	0,70942417	4,93820192	1933,553295	42990,5441
360,00	684,67	4,97	0,16872343	0,71774443	4,97163095	2223,747743	43870,4109

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 26.

Apéndice 32. **Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción empleando 1,20 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción							
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio							
Tiempo (s)	X ₁ = 1,20 g.						
	T	P	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}	K	
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	
						ΔG J/mol	
20,00	363,67	2,87	0,24893139	0,59949416	2,86836413	136,871626	14872,8492
40,00	387,67	3,03	0,23970003	0,61144126	3,03524277	181,950650	16771,9552
60,00	404,67	3,17	0,23228863	0,62181030	3,16935691	228,125248	18268,3309
80,00	427,00	3,30	0,22300946	0,63346324	3,30230707	290,568574	20135,4730
100,00	447,00	3,47	0,22449833	0,63545244	3,46917942	334,518522	21602,0453
120,00	467,33	3,57	0,21331321	0,64931404	3,56938725	421,361713	23481,4388
140,00	493,67	3,70	0,21220192	0,65397695	3,70292930	482,239222	25358,4485
160,00	519,00	3,83	0,20998186	0,65933954	3,83647102	556,737454	27279,6197
180,00	544,00	4,03	0,21075043	0,66209447	4,03673318	649,221858	29288,7365
200,00	568,67	4,13	0,20674569	0,66858092	4,13649178	740,170047	31236,6325
220,00	599,33	4,33	0,20512277	0,67297434	4,33821060	878,822485	33776,7116
240,00	624,33	4,50	0,19754848	0,68359692	4,50414269	1094,181116	36323,3321
260,00	646,00	4,67	0,19545113	0,68808755	4,67105181	1263,150455	38355,1533
280,00	673,33	4,80	0,18872996	0,69700552	4,80462855	1512,760551	40987,5120
300,00	677,33	4,83	0,18233911	0,70368056	4,83805020	1686,562912	41843,4481
320,00	680,00	4,87	0,17996522	0,70634960	4,87093450	1780,324342	42314,0579
340,00	683,33	4,93	0,17704398	0,70942417	4,93820192	1933,553295	42990,5441
360,00	684,67	4,97	0,17390772	0,71271052	4,97159666	2063,841310	43445,6217

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 26.

Apéndice 33. **Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción empleando 1,40 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción							
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio							
Tiempo (s)	X ₁ = 1,40 g.						
	T	P	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}	K	ΔG
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	J/mol
20,00	363,67	2,87	0,23995254	0,60756938	2,86838081	0,50159464	-2086,1201
40,00	387,67	3,03	0,22940207	0,62057876	3,03525997	0,56672997	-1830,2870
60,00	404,67	3,17	0,22763373	0,62541897	3,16935157	0,64524785	-1474,0130
80,00	427,00	3,30	0,22903235	0,62767076	3,30228320	0,74421837	-1048,7668
100,00	447,00	3,47	0,21570857	0,64443809	3,46923088	0,80685747	-797,5611
120,00	467,33	3,57	0,20463348	0,65719803	3,56941154	0,82249970	-759,2368
140,00	493,67	3,70	0,20213453	0,66300013	3,70295607	0,91191406	-378,4597
160,00	519,00	3,83	0,19546592	0,67286344	3,83652681	0,97681128	-101,2369
180,00	544,00	4,03	0,19066078	0,68099443	4,03682137	1,10899214	467,8926
200,00	568,67	4,13	0,18757317	0,68749589	4,13660461	1,17710089	770,9047
220,00	599,33	4,33	0,19048608	0,68733086	4,33829906	1,39964090	1675,3149
240,00	624,33	4,50	0,17763141	0,70305703	4,50426523	1,42525473	1839,3300
260,00	646,00	4,67	0,17929010	0,70368294	4,67114958	1,62232553	2598,7400
280,00	673,33	4,80	0,16952899	0,71581888	4,80475696	1,63346013	2746,9875
300,00	677,33	4,83	0,16123375	0,72412875	4,83818429	1,54379892	2445,3921
320,00	680,00	4,87	0,16093280	0,72501226	4,87106331	1,57344351	2562,5514
340,00	683,33	4,93	0,15914620	0,72715182	4,93833023	1,61280973	2715,5036
360,00	684,67	4,97	0,15196062	0,73452331	4,97175691	1,53109785	2424,8425

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 26.

Apéndice 34. **Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción empleando 1,60 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs de la reacción							
Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio							
Tiempo (s)	X ₁ = 1,40 g.						
	T	P	a _{KClO₃}	a _{KCl}	a _{O₂}	K	ΔG
	(°C)	(bar)	-	-	-	-	J/mol
20,00	363,67	2,87	0,23995254	0,60756938	2,86838081	151,304371	15175,9577
40,00	387,67	3,03	0,22940207	0,62057876	3,03525997	204,638253	17150,6916
60,00	404,67	3,17	0,22763373	0,62541897	3,16935157	240,314593	18443,4615
80,00	427,00	3,30	0,22903235	0,62767076	3,30228320	270,466261	19880,9600
100,00	447,00	3,47	0,21570857	0,64443809	3,46923088	372,672387	22003,4397
120,00	467,33	3,57	0,20463348	0,65719803	3,56941154	469,060649	23898,1118
140,00	493,67	3,70	0,20213453	0,66300013	3,70295607	546,250578	25870,0038
160,00	519,00	3,83	0,19546592	0,67286344	3,83652681	669,154637	28073,2343
180,00	544,00	4,03	0,19066078	0,68099443	4,03682137	839,233813	30449,8105
200,00	568,67	4,13	0,18757317	0,68749589	4,13660461	950,891126	32421,0629
220,00	599,33	4,33	0,19048608	0,68733086	4,33829906	1063,074413	34725,1360
240,00	624,33	4,50	0,17763141	0,70305703	4,50426523	1431,572886	37718,4256
260,00	646,00	4,67	0,17929010	0,70368294	4,67114958	1570,047306	39523,2946
280,00	673,33	4,80	0,16952899	0,71581888	4,80475696	1977,573317	42487,4335
300,00	677,33	4,83	0,16123375	0,72412875	4,83818429	2284,372283	43551,9916
320,00	680,00	4,87	0,16093280	0,72501226	4,87106331	2345,702303	43873,2381
340,00	683,33	4,93	0,15914620	0,72715182	4,93833023	2514,189540	44482,3855
360,00	684,67	4,97	0,15196062	0,73452331	4,97175691	2871,300819	45325,2038

Fuente: elaboración propia, apéndice 4: ecuación 26.

Apéndice 35. **Velocidad de reacción del clorato de potasio en la reacción empleando 0,80 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Velocidad de reacción					
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio				
	X ₁ = 0,80 g.				
	T	P	n ^(EO) KClO ₃	C	(-) rA
(°C)	(bar)	(mol)	(mol/L)	(mol/L s)	
20,00	363,67	2,87	0,02985364	4,97560645	
40,00	387,67	3,03	0,02843514	4,73918947	-0,01182085
60,00	404,67	3,17	0,02711651	4,51941771	-0,01098859
80,00	427,00	3,30	0,02646923	4,41153837	-0,00539397
100,00	447,00	3,47	0,02486116	4,14352736	-0,01340055
120,00	467,33	3,57	0,02481712	4,13618748	-0,00036699
140,00	493,67	3,70	0,02468366	4,11394305	-0,00111222
160,00	519,00	3,83	0,02446127	4,07687915	-0,00185320
180,00	544,00	4,03	0,02291486	3,81914329	-0,01288679
200,00	568,67	4,13	0,02333817	3,88969488	0,00352758
220,00	599,33	4,33	0,02240630	3,73438410	-0,00776554
240,00	624,33	4,50	0,02166858	3,61142946	-0,00614773
260,00	646,00	4,67	0,02065924	3,44320664	-0,00841114
280,00	673,33	4,80	0,02075268	3,45877988	0,00077866
300,00	677,33	4,83	0,02053317	3,42219496	-0,00182925
320,00	680,00	4,87	0,02020981	3,36830221	-0,00269464
340,00	683,33	4,93	0,01937072	3,22845362	-0,00699243
360,00	684,67	4,97	0,01892873	3,15478812	-0,00368327

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 36. **Velocidad de reacción del clorato de potasio en la reacción empleando 1,00 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Velocidad de reacción					
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio				
	X ₁ = 1,00 g.				
	T	P	n ^(EO) KClO ₃	C	(-) rA
(°C)	(bar)	(mol)	(mol/L)	(mol/L s)	
20,00	363,67	2,87	0,03007960	5,01326659	
40,00	387,67	3,03	0,02961265	4,93544181	-0,00389124
60,00	404,67	3,17	0,03031593	5,05265485	0,00586065
80,00	427,00	3,30	0,02885084	4,80847256	-0,01220911
100,00	447,00	3,47	0,02768834	4,61472264	-0,00968750
120,00	467,33	3,57	0,02739809	4,56634852	-0,00241871
140,00	493,67	3,70	0,02631106	4,38517712	-0,00905857
160,00	519,00	3,83	0,02545386	4,24231000	-0,00714336
180,00	544,00	4,03	0,02527674	4,21278948	-0,00147603
200,00	568,67	4,13	0,02507954	4,17992351	-0,00164330
220,00	599,33	4,33	0,02242886	3,73814293	-0,02208903
240,00	624,33	4,50	0,02273986	3,78997705	0,00259171
260,00	646,00	4,67	0,02121040	3,53506724	-0,01274549
280,00	673,33	4,80	0,02162537	3,60422839	0,00345806
300,00	677,33	4,83	0,02080984	3,46830729	-0,00679605
320,00	680,00	4,87	0,02008674	3,34779080	-0,00602582
340,00	683,33	4,93	0,02037249	3,39541543	0,00238123
360,00	684,67	4,97	0,01942825	3,23804163	-0,00786869

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 37. **Velocidad de reacción del clorato de potasio en la reacción empleando 1,20 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Velocidad de reacción					
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio				
	X ₁ = 1,20 g.				
	T	P	n ^(EO) KClO ₃	C	(-) rA
	(°C)	(bar)	(mol)	(mol/L)	(mol/L s)
20,00	363,67	2,87	0,02947097	4,91182802	
40,00	387,67	3,03	0,02832361	4,72060170	-0,00956132
60,00	404,67	3,17	0,02738717	4,56452912	-0,00780363
80,00	427,00	3,30	0,02625282	4,37546972	-0,00945297
100,00	447,00	3,47	0,02634353	4,39058820	0,00075592
120,00	467,33	3,57	0,02499047	4,16507750	-0,01127554
140,00	493,67	3,70	0,02478435	4,13072541	-0,00171760
160,00	519,00	3,83	0,02446127	4,07687915	-0,00269231
180,00	544,00	4,03	0,02447391	4,07898514	0,00010530
200,00	568,67	4,13	0,02396400	3,99400083	-0,00424922
220,00	599,33	4,33	0,02372168	3,95361374	-0,00201935
240,00	624,33	4,50	0,02279876	3,79979400	-0,00769099
260,00	646,00	4,67	0,02251404	3,75233962	-0,00237272
280,00	673,33	4,80	0,02171044	3,61840604	-0,00669668
300,00	677,33	4,83	0,02098086	3,49680919	-0,00607984
320,00	680,00	4,87	0,02070645	3,45107520	-0,00228670
340,00	683,33	4,93	0,02037249	3,39541543	-0,00278299
360,00	684,67	4,97	0,02001415	3,33569235	-0,00298615

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 38. **Velocidad de reacción del clorato de potasio en la reacción empleando 1,40 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Velocidad de reacción					
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio				
	X ₁ = 1,40 g.				
	T	P	n ^(EO) KClO ₃	C	(-) rA
	(°C)	(bar)	(mol)	(mol/L)	(mol/L s)
20,00	363,67	2,87	0,02844643	4,74107097	
40,00	387,67	3,03	0,02715249	4,52541536	-0,01078278
60,00	404,67	3,17	0,02687158	4,47859593	-0,00234097
80,00	427,00	3,30	0,02694573	4,49095500	0,00061795
100,00	447,00	3,47	0,02532260	4,22043345	-0,01352608
120,00	467,33	3,57	0,02400497	4,00082818	-0,01098026
140,00	493,67	3,70	0,02364708	3,94117965	-0,00298243
160,00	519,00	3,83	0,02281403	3,80233860	-0,00694205
180,00	544,00	4,03	0,02219673	3,69945508	-0,00514418
200,00	568,67	4,13	0,02177787	3,62964418	-0,00349054
220,00	599,33	4,33	0,02205874	3,67645659	0,00234062
240,00	624,33	4,50	0,02054010	3,42334984	-0,01265534
260,00	646,00	4,67	0,02068872	3,44811955	0,00123849
280,00	673,33	4,80	0,01953827	3,25637854	-0,00958705
300,00	677,33	4,83	0,01859475	3,09912443	-0,00786271
320,00	680,00	4,87	0,01855135	3,09189189	-0,00036163
340,00	683,33	4,93	0,01834267	3,05711096	-0,00173905
360,00	684,67	4,97	0,01752235	2,92039097	-0,00683600

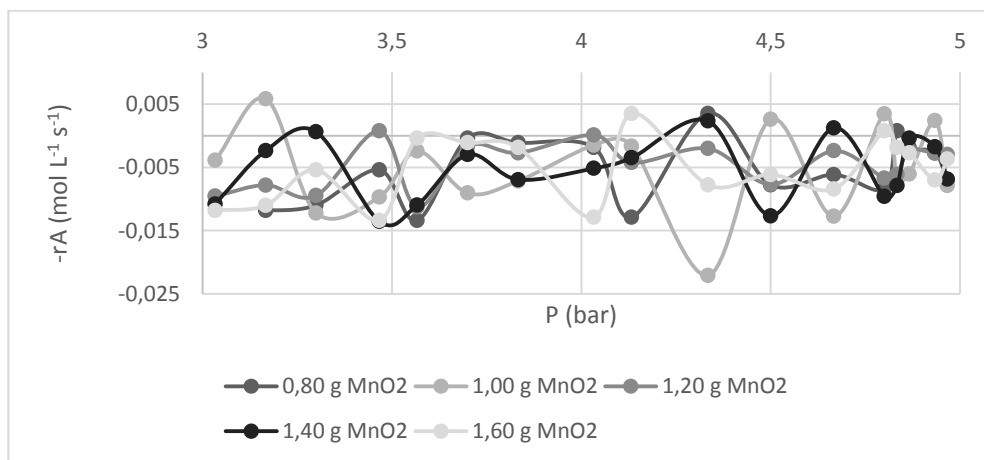
Fuente: elaboración propia.

Apéndice 39. **Velocidad de reacción del clorato de potasio en la reacción empleando 1,60 gramos de dióxido de manganeso como catalizador**

Velocidad de reacción					
Tiempo (s)	Dióxido de manganeso empleado en 12,5 g. de clorato de potasio				
	X ₁ = 1,60 g.				
	T (°C)	P (bar)	n ^(EO) KClO ₃ (mol)	C (mol/L)	(-) rA (mol/L.s)
20,00	363,67	2,87	0,02985364	4,97560645	
40,00	387,67	3,03	0,02843514	4,73918947	-0,01182085
60,00	404,67	3,17	0,02711651	4,51941771	-0,01098859
80,00	427,00	3,30	0,02646923	4,41153837	-0,00539397
100,00	447,00	3,47	0,02486116	4,14352736	-0,01340055
120,00	467,33	3,57	0,02481712	4,13618748	-0,00036699
140,00	493,67	3,70	0,02468366	4,11394305	-0,00111222
160,00	519,00	3,83	0,02446127	4,07687915	-0,00185320
180,00	544,00	4,03	0,02291486	3,81914329	-0,01288679
200,00	568,67	4,13	0,02333817	3,88969488	0,00352758
220,00	599,33	4,33	0,02240630	3,73438410	-0,00776554
240,00	624,33	4,50	0,02166858	3,61142946	-0,00614773
260,00	646,00	4,67	0,02065924	3,44320664	-0,00841114
280,00	673,33	4,80	0,02075268	3,45877988	0,00077866
300,00	677,33	4,83	0,02053317	3,42219496	-0,00182925
320,00	680,00	4,87	0,02020981	3,36830221	-0,00269464
340,00	683,33	4,93	0,01937072	3,22845362	-0,00699243
360,00	684,67	4,97	0,01892873	3,15478812	-0,00368327

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 40. **Velocidad de reacción del clorato de potasio en función de la presión del reactor**



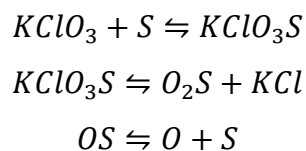
Fuente: Apéndice 35, 36, 37, 38 y 39.

Apéndice 41. **Deducción de la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso**

La síntesis de la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se realizará mediante un mecanismo con cinética de Langmuir-Hinshelwood. Este mecanismo plantea tres pasos elementales: la adsorción, la reacción superficial y la desorción.

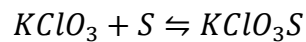
Con base en velocidad de reacción del clorato de potasio en función de la presión del reactor se puede determinar que paso de la reacción es el que limita la velocidad de reacción. Dado que no existe ningún reactivo en fase gaseosa en la reacción, la adsorción no es el paso que limita la velocidad de la reacción, ya que la interacción del catalizador se da con el reactivo en fase sólida. Evaluando el comportamiento de la velocidad de reacción (Ver: Apéndice 40) se puede observar que la velocidad de reacción no depende de la presión, por lo tanto, el paso que limita la velocidad de la reacción es la desorción del oxígeno en el catalizador. Si existiera una relación lineal, la adsorción sería el paso que limita la velocidad de la reacción. Si existiera una relación lineal en la cual existe un punto que presenta un comportamiento asintótico el paso limitante sería la reacción superficial.

El mecanismo de reacción con cinética de Langmuir-Hinshelwood para la descomposición térmica del clorato de potasio se describe de la siguiente manera:



Para realizar el planteamiento de este mecanismo de reacción se asumió que la adsorción de moléculas de clorato de potasio en la superficie del catalizador se da por medio de clorato de potasio en fase gaseosa y el cloruro de potasio producido se encuentra en fase gaseosa.

Como base de la deducción de una expresión para la velocidad de reacción de la desorción, se determinarán las leyes de velocidad para los pasos de adsorción, reacción superficial y desorción. La adsorción de la molécula de clorato de potasio en un sitio activo S del sólido catalizador se representa como:



Para obtener una ley de velocidad para la velocidad de adsorción, la reacción de la ecuación anterior puede considerarse como reacción elemental. La velocidad de unión de moléculas de clorato de potasio, con el sitio activo en la superficie, es proporcional al número de choques que tales moléculas realizan contra el sitio activo en la superficie por segundo. En otras palabras, una fracción específica de las moléculas que chocan contra la superficie se adsorbe. A la vez, la tasa de colisión es directamente proporcional a la presión parcial del clorato de potasio. Como las moléculas de clorato de potasio se adsorben sólo sobre sitios vacíos y no sobre sitios ocupados por otras moléculas de clorato de potasio, la tasa de unión también es directamente proporcional a la concentración de sitios vacíos. Al combinar estos dos hechos, se observa que la tasa de unión de moléculas de clorato de potasio sobre la superficie es directamente proporcional al producto de la presión parcial del clorato de potasio y la concentración de sitios vacíos, expresado matemáticamente de la siguiente manera:

$$Tasa\ de\ unión = k_A P_{KClO_3} C_V$$

La tasa de desprendimiento de moléculas de la superficie puede ser un proceso de primer orden, dígase, el desprendimiento de moléculas de clorato de potasio de la superficie del catalizador suele ser directamente proporcional a la concentración de sitios ocupados por las moléculas adsorbidas, expresado como:

$$\text{Tasa de desprendimiento} = k_{-A}C_{KClO_3S}$$

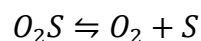
La tasa neta de adsorción es igual a la tasa de unión molecular con la superficie menos la tasa de desprendimiento de la superficie. Por lo tanto la velocidad de adsorción se puede expresar como:

$$r_{AD} = k_A P_{KClO_3} C_V - k_{-A} C_{KClO_3S}$$

El cociente $K_{AD} = k_{AD}/k_{-AD}$ es la constante de equilibrio de adsorción. Si se utiliza este concepto para reordenar la ecuación anterior se obtiene que:

$$r_{AD} = k_A \left(P_{KClO_3} C_V - \frac{C_{KClO_3S}}{K_A} \right) \quad [\text{Ec. 26}]$$

La desorción es el proceso inverso de la adsorción, en el cual las moléculas de oxígeno se desprenden de la superficie del catalizador:



Empleando este concepto y aplicando la metodología de deducción utilizada para obtener la velocidad de adsorción, se obtiene que la velocidad de desorción es:

$$r_{AD} = k_D C_{O_2S} - k_{-D} P_{O_2} C_V$$

El cociente $K_D = k_D/k_{-D}$ es la constante de equilibrio de desorción. Si se utiliza este concepto para reordenar la ecuación anterior se obtiene que:

$$r_D = k_D \left(C_{O_2S} - \frac{P_{O_2} C_V}{K_D} \right) \quad [\text{Ec. 27}]$$

Además, la constante de equilibrio de desorción es el recíproco de la constante de equilibrio de adsorción:

$$K_D = \frac{1}{K_{AD}}$$

Por lo que la ley de velocidad se puede expresar de la siguiente manera:

$$r_D = k_D (C_{O_2S} - K_{AD} P_{O_2} C_V) \quad [\text{Ec. 28}]$$

Empleando estos conceptos deductivos se obtiene que la velocidad de reacción superficial se encuentra dada por:

$$r_S = k_S \left(C_{KClO_3S} - \frac{P_{O_2} C_{O_2S}}{K_S} \right) \quad [\text{Ec. 29}]$$

Cuando se efectúan reacciones heterogéneas en estado estable, las tasas de cada uno de los tres pasos de reacción en serie (adsorción, reacción superficial y desorción) son iguales la una a la otra. Por lo tanto:

$$-r_{KClO_3} = r_{AD} = r_S = r_D$$

Para reacciones limitadas por la desorción, la constante de equilibrio de desorción es pequeño y las constantes de equilibrio de adsorción y reacción

superficial son grandes. En consecuencia los cocientes r_s/K_s y r_D/K_D son muy pequeños (aproximadamente cero).

Empleando este concepto para la expresión de velocidad de reacción superficial y despejando C_{O_2S} se obtiene:

$$C_{O_2S} = K_S \left(\frac{C_{KClO_3S}}{P_{KCl}} \right)$$

De la misma manera, para la expresión de velocidad de reacción de adsorción, despejando C_{KClO_3S} se obtiene:

$$C_{KClO_3S} = K_{KClO_3} P_{KClO_3} C_v$$

Sustituyendo C_{KClO_3S} en la ecuación de C_{O_2S} se obtiene:

$$C_{O_2S} = K_S \left(\frac{K_{KClO_3} P_{KClO_3} C_v}{P_{KCl}} \right)$$

Sustituyendo la expresión de C_{O_2S} obtenida en la expresión de la velocidad de reacción de desorción (Ec. 27) se obtiene:

$$r_D = k_D K_{KClO_3} K_S \left(\frac{P_{O_2}}{P_{KCl}} - \frac{P_{KClO_3}}{K_P} \right) C_v$$

Donde K_P es la constante de equilibrio en fase gaseosa para la reacción.

Empleando un balance de sitios se obtiene que:

$$C_t = C_{O_2S} + C_{KClO_3S} + C_v$$

Después de sustituir las concentraciones superficiales respectivas, se despeja C_v del balance de sitios, obteniendo:

$$C_v = \frac{C_t}{1 + \frac{K_{KClO_3} K_S P_{KClO_3}}{P_{KCl}} + \frac{K_{KClO_3}}{P_{KClO_3}}}$$

Reemplazando la expresión de C_v obtenida en la expresión de la ley de velocidad de desorción se obtiene que ésta se define mediante:

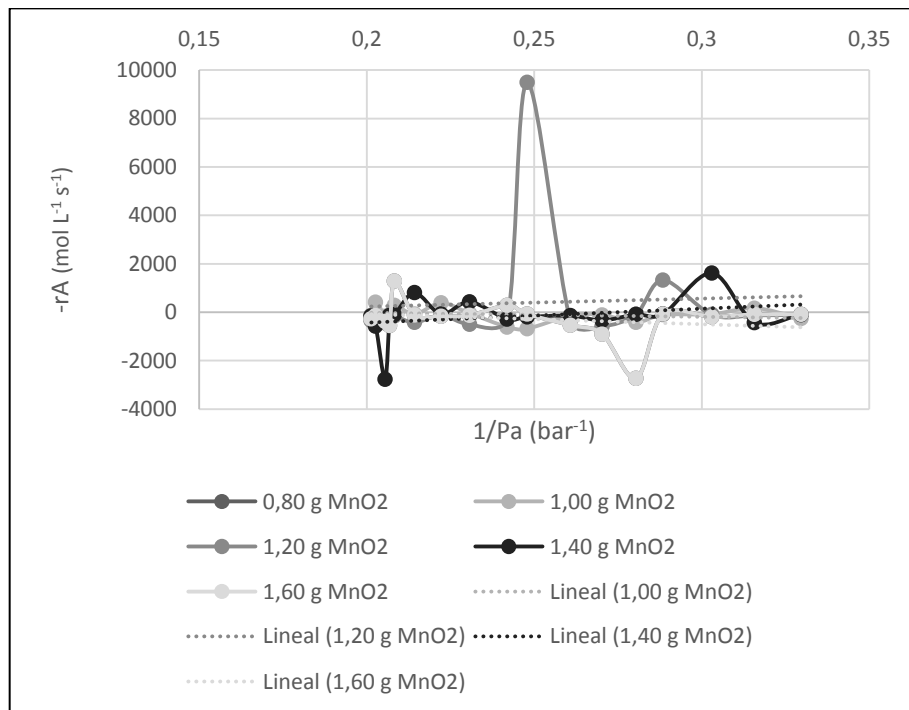
$$r_D = \frac{k_D C_t K_{KClO_3} K_S \left(P_{O_2} - \frac{P_{KClO_3} P_{KCl}}{K_P} \right)}{P_{KCl} + P_{KClO_3} K_{KClO_3} K_S + K_{KClO_3} P_{KCl} P_{O_2}}$$

Considerando que para los cálculos realizados se asumió que los valores de presión obtenidos eran únicamente debido al oxígeno, las presiones parciales del clorato de potasio y cloruro de potasio son despreciables. Asimismo sustituyendo el término $k_D C_t K_{KClO_3} K_S$ como la constante de velocidad de la reacción k , la velocidad de reacción de desorción simplificada (velocidad de reacción) se define mediante:

$$r_D = -r_{KClO_3} \frac{k \left(P_{O_2} - \frac{1}{K_P} \right)}{K_{KClO_3} (K_S + P_{O_2})}$$

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 42. **Linealización del modelo matemático de la ley de velocidad de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso mediante el método de Lineweaver-Burk**



Cantidad de catalizador (g)	Constante de velocidad k (mol KClO ₃ /g _{CAT} s)
0,8	-0,00023771
1,0	-0,000597836
1,2	0,00030809
1,4	0,000172542
1,6	-0,00023771
Promedio	-0,000118525

Fuente: elaboración propia.

Considerando el modelo teórico de Langmuir-Hinshelwood para reacciones unimoleculares:

$$r_A = \frac{kK_A[S]P_A}{1 + K_A P_A}$$

Se aplicó el tratamiento propuesto por Lineweaver-Burk para determinar la constante de velocidad de la reacción de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{kK_A[S]} \left(\frac{1}{P_A} \right) + \frac{1}{k[S]}$$

Mediante una gráfica de $1/r_A$ en función de $1/P_A$ se obtendrá un valor de la pendiente de $1/k$, obteniendo así, la constante de velocidad de la reacción.

Apéndice 43. **Valores de la constante de adsorción del clorato de potasio y la constante de reacción superficial en la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso**

Los valores de la constante de adsorción y la constante de reacción superficial se obtuvieron mediante un programa de mínimos cuadrados no lineales del programa Polymath 6.1.

Cantidad de catalizador (g)	Constante de adsorción K_{KClO_3} ($\text{bar}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Constante de reacción superficial K_D (s^{-1})
0,8	4,56	1,21
1,0	2,43	0,54
1,2	1,34	0,21
1,4	0,23	0,04
1,6	4,23	1,01
Promedio	2,55	0,61

Fuente: elaboración propia,

Apéndice 44. **Análisis de error**

El análisis estadístico se realizó mediante el uso del análisis de varianzas. El análisis de varianzas evalúa la variación de una variable independiente en función de las variaciones de la variable dependiente. El análisis de varianzas requirió el uso de repeticiones del proceso de y de tratamientos, donde los tratamientos refieren las variaciones de la variable dependiente.

Para la caracterización del equilibrio termodinámico y cinética de la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso se evaluó mediante el análisis de varianzas si las variaciones de cantidad de catalizador afectan significativamente a la constante de equilibrio; esto con el fin de evaluar si en realidad existe una dependencia significativa entre la constante de equilibrio y la masa de catalizador.

El criterio utilizado fue el de la F de Fisher y el criterio de la probabilidad, en el cual ambas deberán indicar un mismo resultado de la prueba de hipótesis.

Los datos obtenidos de la constante de equilibrio se ordenaron de tal manera que los tratamientos (cantidades de catalizador dióxido de manganeso empleado) fueran las columnas, mientras que las filas representan las repeticiones.

Continuación de apéndice 44.

Repetición	K				
	-	-	-	-	-
	0,8 g MnO ₄	1,0 g MnO ₄	1,2 g MnO ₄	1,4 g MnO ₄	1,6 g MnO ₄
1	131,828818	129,0313588	136,871626	151,3043709	131,828818
2	179,9704605	160,2841891	181,9506495	204,6382526	179,9704605
3	234,4302403	170,9892132	228,1252476	240,3145926	234,4302403
4	284,1709482	223,3096624	290,5685738	270,4662614	284,1709482
5	391,4128066	291,4571141	334,5185219	372,6723866	391,4128066
6	429,2417215	327,5228309	421,3617131	469,0606486	429,2417215
7	487,4837659	409,8808467	482,239222	546,2505784	487,4837659
8	556,7374545	500,0746347	556,7374545	669,1546371	556,7374545
9	772,4724353	595,0232652	649,2218583	839,2338128	772,4724353
10	793,793688	655,2955478	740,1700472	950,8911264	793,793688
11	1021,13737	1017,935988	878,8224847	1063,074413	1021,13737
12	1248,534847	1101,547564	1094,181116	1431,572886	1248,534847
13	1575,71313	1473,301127	1263,150455	1570,047306	1575,71313
14	1698,303733	1528,032812	1512,760551	1977,573317	1698,303733
15	1781,919663	1721,904618	1686,562912	2284,372283	1781,919663
16	1893,42232	1922,693181	1780,324342	2345,702303	1893,42232
17	2195,408082	1933,553295	1933,553295	2514,18954	2195,408082
18	2373,182294	2223,747743	2063,84131	2871,300819	2373,182294

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	742090,9004	4	185522,7251	0,3254673	0,86017102	2,47901547
Dentro de los grupos	48451655,26	85	570019,4737			
Total	49193746,16	89				

Dado que el valor de la F de Fisher es menor que el valor crítico de F ($F < F_c$) se acepta la hipótesis nula. Esto indica que la cantidad de catalizador empleado en la reacción no afecta significativamente a los valores de la constante de equilibrio.

La constante de equilibrio, así como sus diferentes parámetros de equilibrio, no se ven afectados por la cantidad de catalizador dióxido de manganeso empleado para llevar a cabo la reacción.

Fuente: elaboración propia

Apéndice 45. **Vista frontal del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 46. **Vista lateral del reactor intermitente para la descomposición térmica del clorato de potasio catalizada con dióxido de manganeso**



Fuente: elaboración propia.