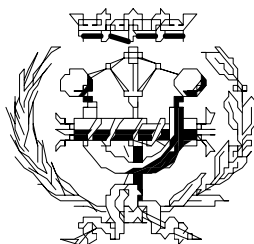


**ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL**

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**

**DPTO. QUÍMICA INDUSTRIAL Y POLÍMEROS**



**ASIGNATURA: INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA**

**PRÁCTICA 1: ESTUDIO CINÉTICO EN UN REACTOR DISCONTINUO  
TANQUE AGITADO**

**Fernando Gutiérrez Martín  
Evangelina Atanes Sánchez  
Alberto Cambra Pereira**

# PRÁCTICA 1. ESTUDIO CINÉTICO EN UN REACTOR DISCONTINUO TANQUE AGITADO

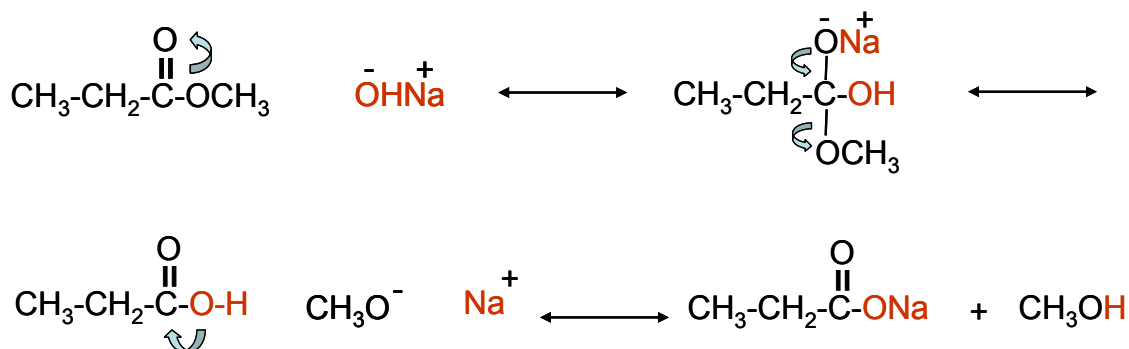
## 1. OBJETIVO

Se emplea como reacción de estudio la hidrólisis alcalina de un éster, en concreto la saponificación del acetato de etilo con NaOH diluido en fase acuosa, obteniéndose como productos acetato sódico y alcohol etílico.

El objetivo de la práctica es verificar el orden de la reacción y determinar la constante cinética de la misma en función de la temperatura.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

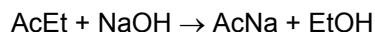
El mecanismo de la saponificación del acetato de etilo con NaOH diluido en fase acuosa puede representarse por el siguiente esquema de reacciones:



El ión hidróxido ataca al carbonilo del éster formando un intermedio tetraédrico. Cuando se regenera el grupo carbonilo se produce la eliminación del ión alcóxido y se forma un ácido carboxílico. Una rápida transferencia de protón forma el carboxilato y el alcohol. Este último paso desplaza los dos equilibrios anteriores del proceso de saponificación hacia su terminación, haciendo que el proceso sea irreversible.

La reacción global resulta por tanto un proceso netamente monodireccional, con una primera etapa lenta de equilibrio, y una cinética de primer orden respecto a cada uno de los reactivos o de segundo orden global.

Puede simplificarse la nomenclatura de la siguiente forma:



o, para su estudio cinético,



Podemos expresar la velocidad de reacción como

$$V = \frac{-dC}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (1)$$

siendo

$$k = A \cdot e^{-E_A/(RT)} \quad (2)$$

V: velocidad de reacción

k: constante cinética

$C_{A0}, C_{B0}$ : concentraciones iniciales de los reactivos A (acetato de etilo) y B (sosa)

$C_A, C_B$ : concentraciones de los reactivos A y B en cada tiempo

$k_0$ : factor preexponencial

$E_A$ : Energía de activación

La ecuación cinética (1) puede escribirse, para concentraciones estequiométricas de los reactivos ( $C_{A0} = C_{B0}$ ) como

$$V = \frac{-dC}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_B^2 \quad (3)$$

Integrando esta ecuación se obtiene la siguiente ecuación integrada de velocidad para cinética de 2º orden:

$$\frac{1}{C_B} = \frac{1}{C_{B0}} + k \cdot t \quad (4)$$

que puede expresarse como

$$\frac{(C_{B0} - C_B)}{C_B} = C_{B0} \cdot k \cdot t \quad (5)$$

La cinética de la reacción puede seguirse por conductimetría debido a las diferentes especies iónicas en la mezcla reaccionante; la conductividad del sistema se debe principalmente a los iones  $\text{OH}^-$ , cuya conductividad es muy superior a la de los iones acetato formados como producto. Por tanto, la conductividad  $\Omega$  de la mezcla es una medida fiable de la concentración, e irá disminuyendo con el tiempo debido a la desaparición del ión conductor  $\text{OH}^-$  (es decir, al consumo del reactivo B).

La conductividad  $\Omega$  de una sustancia es proporcional a su concentración C, pudiendo escribir la siguiente ecuación:

$$\Omega = a \cdot C + b$$

De forma que pueden obtenerse las siguientes relaciones conductividad del medio de reacción-concentraciones en los distintos tiempos de reacción:

t = 0	$C_B = C_{B0}$	$\Omega_0 = a \cdot C_{B0} + b$	$C_{B0} = \frac{\Omega_0 - \Omega_\infty}{a} \quad (6)$
t = t	$C_B = C_B$	$\Omega = a \cdot C_B + b$	$C_B = \frac{\Omega - \Omega_\infty}{a} \quad (7)$
...	...	....	....
t = $\infty$	$C_B = 0$	$\Omega_\infty = b$	$C_B = 0$

La ecuación integrada de velocidad (5) puede expresarse en función de la conductividad del medio teniendo en cuenta las expresiones (6) y (7):

$$\frac{(C_{B0} - C_B)}{C_B} = \frac{\left(\frac{\Omega_0 - \Omega_\infty}{a}\right) - \left(\frac{\Omega - \Omega_\infty}{a}\right)}{\left(\frac{\Omega - \Omega_\infty}{a}\right)} = \frac{(\Omega_0 - \Omega)}{(\Omega - \Omega_\infty)} = C_{B0} \cdot k \cdot t \quad (8)$$

Despejando la conductividad  $\Omega$  de la ecuación (8) se obtiene

$$\Omega = \Omega_{\infty} + \frac{1}{C_{B0} \cdot k} \cdot \frac{(\Omega_0 - \Omega)}{t} \quad (9)$$

A partir de la ecuación (9) puede comprobarse el orden de reacción y obtener la constante de velocidad.

La realización del experimento a distintas temperaturas permite obtener el valor de la constante cinética a varias temperaturas de trabajo. A partir de las mismas, pueden determinarse los parámetros de la ecuación de Arrhenius  $k_0$  y  $E_A$  (relacionados con las colisiones y energía de activación).

### 3. MATERIALES

#### 3.1. Material

- Baño termostático con agitación
- Placa agitadora
- Agitador magnético
- Conductivímetro
- Termómetro
- Cronómetro
- Vaso de precipitados con camisa (reactor)

Se requiere además material auxiliar para la preparación de las disoluciones y la realización de la práctica:

- Balanza analítica
- Vasos de precipitados
- matraces Erlenmeyer
- Probetas
- Pipetas Pasteur

#### 3.2. Reactivos

- Lentejas NaOH
- Acetato de etilo
- Agua destilada

### 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se fija la temperatura deseada en el baño termostático, comprendida entre la temperatura ambiente y unos 35°C. Se hace circular el líquido del baño por la camisa de refrigeración del reactor.

Se deberán tener preparadas dos disoluciones de NaOH y AcEt 0,02M.

Se diluye a la mitad la primera, introduciendo para ello en un vaso de precipitados 50 ml de disolución NaOH + 50 ml de agua destilada, y disponiendo el vaso en el reactor. Una vez que la mezcla alcanza la temperatura del baño, se mide su conductividad ( $\Omega_0$ ). Se desecha esta muestra.

Se termostatan dos recipientes que contengan, respectivamente, 100 ml NaOH 0,02 M y 100 ml de AcEt 0,02 M. Uno de ellos se termostatiza en el reactor encamisado y el otro en el baño.

Cuando ambas han alcanzado la temperatura de consigna, se añade la disolución termostatizada en el baño sobre la termostatizada en el reactor. Se inicia por tanto la reacción, y se inicia el cómputo del tiempo mediante el cronómetro (tiempo cero).

La mezcla se agita mecánicamente y se toman datos de conductividad  $\Omega$  a lo largo del tiempo durante al menos una hora.

Repitiendo el experimento a tres temperaturas se determinan los parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de estudio.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Recoger los datos experimentales en una tabla:

$T_1$ (°C) =	
Tiempo (min)	$\Omega$ ( $\mu\text{S/cm}$ )
0	$\Omega_0$
10	$\Omega_1$
15	$\Omega_2$
...	...
...	...

Teniendo en cuenta la ecuación (9), representar gráficamente las parejas de valores conductividad  $\Omega$  en ordenadas frente al cociente  $[(\Omega_0 - \Omega)/t]$  en abscisas. La obtención de una recta confirma que el orden de reacción supuesto es correcto.

Determinar la constante cinética a la temperatura de trabajo a partir de la pendiente de la recta.

Determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius  $k_0$  y  $E_A$  (relacionados con las colisiones y energía de activación) con sus unidades correspondientes a partir de los valores de la constante cinética obtenida a varias temperaturas de trabajo. Para ello representar gráficamente  $\ln k$  en ordenadas vs.  $[10^3/T]$ .