

EXPERIMENTO 1: ESTUDIO CINÉTICO DE PROCESOS: SÍMILES HIDRÁULICOS.

OBJETIVO:

El objetivo de la práctica es familiarizar al alumno con la determinación de parámetros cinéticos de un proceso, partiendo de datos experimentales sobre la variación de una variable característica del mismo.

1.- Introducción

La termodinámica permite establecer qué reacciones químicas pueden darse y cuáles no. Sin embargo al ser una teoría de equilibrio no permite predecir a qué velocidad tendrá lugar el cambio. Por la experiencia diaria se sabe que algunos procesos son muy lentos y que algunas sustancias termodinámicamente inestables parecen tener una vida muy larga. La cinética química es un campo de la química que estudia la velocidad de las reacciones químicas y cómo afectan a ésta los diferentes parámetros involucrados en ella.

Partiendo de la siguiente reacción genérica:



podemos expresar la velocidad de reacción de la siguiente manera:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad (\text{en mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$$

donde "[A]", "[B]" y "[C]" son las concentraciones de reactivos y productos, y "a", "b" y "c" son los coeficientes estequiométricos.

Entre los parámetros que afectan a la velocidad de reacción se encuentran las concentraciones de las sustancias que se ven involucradas. La expresión matemática que indica la dependencia de la velocidad con la temperatura y la concentración, se llama ley de velocidad diferencial. En muchos casos es posible expresar la ley de velocidad diferencial como producto de los reactivos elevadas a una potencia dada:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k[A]^n$$

donde n es el orden de reacción con respecto al componente A, y k la constante de velocidad. Estos parámetros empíricos se deben hallar numéricamente.

Tomando logaritmos a ambos lados de la expresión tenemos que:

$$\ln\left(-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + n \cdot \ln[A]$$

Si tenemos los valores experimentales de la velocidad de disminución de la concentración de A con el tiempo y representamos su logaritmo frente

al logaritmo de la concentración, obtendremos una recta cuya pendiente será el orden de reacción y cuya ordenada en el origen el logaritmo de la constante de velocidad.

La constante de velocidad de un proceso tiene una dependencia con la temperatura dada por la denominada ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Donde "A" es el factor de frecuencia -característico del proceso- "E_a" es la energía de activación, "R" es la constante de los gases ideales - 8,31441 J·K⁻¹·mol⁻¹- y "T" es la temperatura absoluta.

Al aplicar logaritmos neperianos a esta expresión, tenemos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

por lo que al representar el inverso de la temperatura absoluta frente al Ln k, obtenemos una línea recta de pendiente -E_a/R.

2.- Parte experimental

En la práctica se estudiará un proceso físico en función del tiempo (velocidad de vaciado de un bidón de agua) equivalente en su comportamiento al avance de reacción de un sistema reactivo, es decir, que el nivel del agua dentro del recipiente es análogo a la concentración de un supuesto reactivo.



Se plantea el cálculo de la ecuación de velocidad de varios procesos, para lo cual se emplean 3 bidones -A, B y C- de diferente sección. Al producirse el vaciado, la columna de agua del bidón sufre una variación en función del tiempo; dicha variación es inversamente proporcional al área de la superficie del agua dentro del bidón, comportándose como un sistema de

reacción, del que se podrá determinar el orden de reacción y la constante de velocidad, a partir de los datos de variación de la altura de la columna de agua en función del tiempo.



Se llenarán de agua los bidones hasta un poco menos del nivel máximo -marca roja en el bidón- asegurándose que: i) la goma de llenado esté introducida en el recipiente, ii) la llave inferior de los recipientes está cerrada y iii) la goma de vaciado desagüa en la pileta. Una vez llenos los bidones, se procede a abrir dicha llave hasta la marca "1" -para vaciar los recipientes- tomando valores de tiempo con el cronómetro conforme va disminuyendo el nivel. Tomar valores de tiempo cada 10 cm³.

Una vez vaciado por completo el recipiente, se dispondrán los datos de nivel de agua en forma de "concentración" (50-valor medido) tomando los datos en moles·L⁻¹ y el tiempo en segundos.

Para poder hallar los parámetros asociados al proceso será necesario determinar la derivada de la concentración con respecto al tiempo cambiada de signo en función del logaritmo de la concentración. Los valores de la derivada se obtendrán dividiendo la Δ concentración, es decir -1, entre Δt (tiempo transcurrido entre dos medidas). A continuación, utilizando la aplicación informática "Origin6.0[®]", se representará el logaritmo de la derivada cambiada de signo frente al logaritmo de la concentración, procediéndose a realizar un ajuste lineal de los datos según se indica en el manual de Origin adjunto a los guiones de prácticas.

Se repetirá la experiencia con el bidón A abriendo la llave de paso hasta las marcas "2" y posteriormente "3", de esta manera y al aumentar el caudal de salida simulamos diferentes temperaturas del proceso (298, 360 y 398 K respectivamente).

3.- Materiales

Recipientes A, B y C, cronómetro, calculadora y ordenador con aplicación Origin6.0[®] y Excell[®].

4.- Medidas de seguridad y vertido de residuos.

Se tomarán las medidas de seguridad generales descritas al inicio de este "Guión de Prácticas".

EXPERIMENTO 1: ESTUDIO CINÉTICO DE PROCESOS: SÍMILES HIDRÁULICOS.

Nombre y apellidos del coordinador:

--

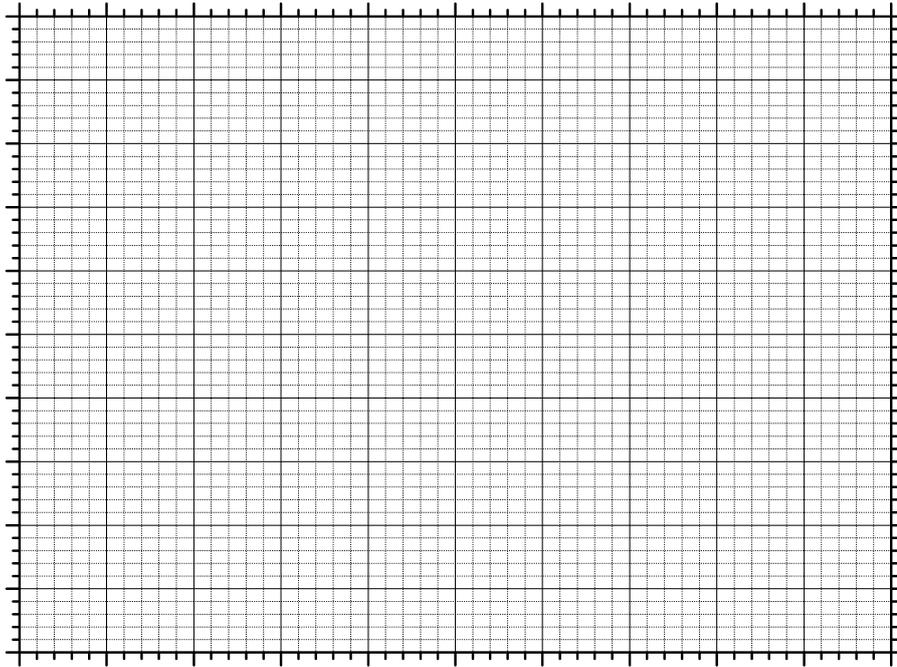
Nombre y apellidos de los otros miembros del equipo:

Grupo de laboratorio:

Fecha de realización de la práctica:

BIDÓN CILÍNDRICO VERTICAL

298 K (posición 1)				360 K (posición 2)				398 K (posición 3)			
altura	Tiempo (s)	[] (50-alt)	Δt (s)	altura	Tiempo (s)	[] (50-alt)	Δt (s)	altura	Tiempo (s)	[] (50-alt)	Δt (s)
24				24				24			
25				25				25			
26				26				26			
27				27				27			
28				28				28			
29				29				29			
30				30				30			
31				31				31			
32				32				32			
33				33				33			
34				34				34			
35				35				35			
36				36				36			
37				37				37			
38				38				38			
39				39				39			
40				40				40			
41				41				41			
42				42				42			
43				43				43			
44				44				44			
45				45				45			
46				46				46			
47				47				47			
48				48				48			
49				49				49			



VALORES DEL AJUSTE

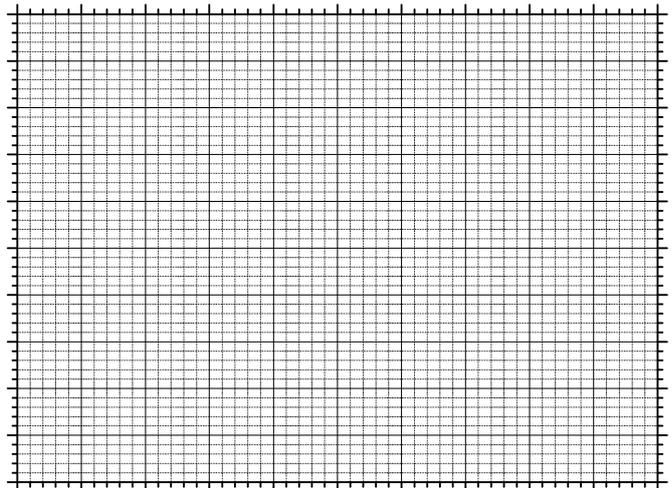
Orden(es) de reacción:

Constante(s) de velocidad (con unidades):

Temperatura 298 K:

Temperatura 360 K:

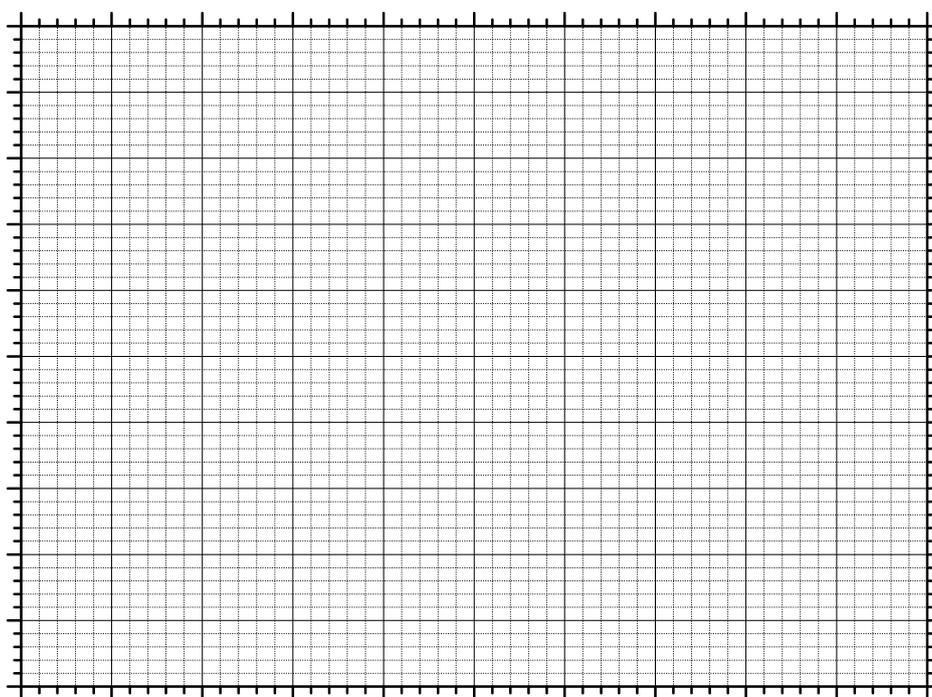
Temperatura 398 K:



Energía de activación:

BIDÓN CILÍNDRICO HORIZONTAL

altura	Tiempo (s)	[] (50-alt)	Δt (s)	altura	Tiempo (s)	[] (50-alt)	Δt (s)
30				41			
31				42			
32				43			
33				44			
34				45			
35				46			
36				47			
37				48			
38				49			
39							
40							



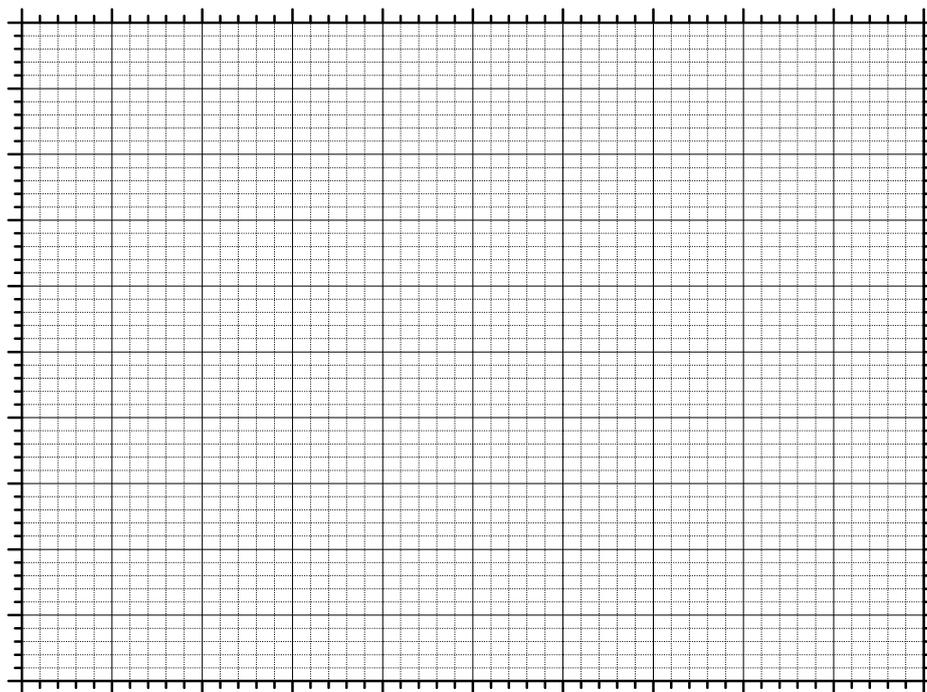
VALORES DEL AJUSTE

Orden(es) de reacción:

Constante(s) de velocidad (con unidades):

BIDÓN CÓNICO INVERTIDO

altura	Tiempo (s)	[] (50-alt)	Δt (s)	altura	Tiempo (s)	[] (50-alt)	Δt (s)
27				39			
28				40			
29				41			
30				42			
31				43			
32				44			
33				45			
34				46			
35				47			
36				48			
37				49			
38				50			



VALORES DEL AJUSTE

Orden(es) de reacción:

Constante(s) de velocidad (con unidades):