

2
201



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores
Cuautitlán

CINETICA QUIMICA DE VARIAS
REACCIONES EN FASE LIQUIDA.

T E S I S

Que para obtener el Titulo de
Q U I M I C A

presenta

GRACIELA MARTINEZ CRUZ



V N A M

Director de Tesis: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 1989

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	11
CAPITULO I	
FUNDAMENTOS DE CINETICA QUIMICA	1
I.1 Definiciones	1
I.2 Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reaccion	12
I.3 Integración de las ecuaciones de velocidad	14
I.4 Reacciones catalizadas por enzimas	23
I.5 Determinación de los parámetros empíricos	27
CAPITULO II	
TECNICAS EXPERIMENTALES	34
II.1 Saponificación de la acetamida	34
II.2 Hidrólisis básica del acetato de etilo	38
II.3 Método de análisis de la cinética enzimática de la amilasa	41
CAPITULO III	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	45
III.1 Tratamiento de los datos experimentales	45
III.2 Resultados de la hidrólisis de la acetamida	47
III.3 Resultados de la hidrólisis del acetato de etilo	51
III.4 Resultados de la actividad enzimática de la amilasa	56
CAPITULO IV	
DISCUSION DE RESULTADOS	58
IV.1 Saponificación de la acetamida	58

IV.2 Hidrólisis básica del acetato de etilo	59
IV.3 Actividad enzimática de la amilasa	59
IV.4 Discusión general	59
CONCLUSIONES	61
APENDICE 1	62
APENDICE 2	77
APENDICE 3	91
BIBLIOGRAFIA	93

INTRODUCCION

La Cinética Química se encarga de estudiar la variación de las propiedades de un sistema reaccionante con respecto al tiempo su importancia radica en el tipo de información que proporciona y que no puede ser extraída del análisis termodinámico.

La trascendencia de la Cinética Química, en la educación del profesional de la química, no puede ser soslayada; tanto por las concepciones teóricas como por las aplicaciones que de ella se hace en la práctica. Es por esto que el presente trabajo desarrolla las herramientas básicas que un alumno necesita para hacer un estudio cinético elemental.

Los propósitos y alcances de este trabajo se exponen en los objetivos. En el Capítulo I se presentan algunos conceptos importantes; así como el lenguaje, convenciones y relaciones matemáticas que fundamentan los estudios de Cinética Química, permiten analizar los datos experimentales y, finalmente, derivar algunas conclusiones útiles.

En el Capítulo II se explican las técnicas experimentales utilizadas y la metodología a seguir para la consecución de los datos cinéticos. En el Capítulo III se agrupan los resultados experimentales, los cuales son expuestos en los apéndices respectivos explícitamente, y son tratados estadísticamente para extraer los parámetros cinéticos, que son comparados con los reportados en la bibliografía al final del capítulo.

El Capítulo IV es dedicado a la discusión de los resultados obtenidos. El análisis de dichos resultados constituyen la base de la formulación de las conclusiones. Finalmente, el lector interesado en el tema podrá consultar la bibliografía expuesta al final de la obra.

OBJETIVOS

Esta tesis tiene como propósito contribuir al diseño de experimentos en Cinética Química, que apoyen los cursos de Ingeniería Química VII (Cinética de reactores) y Físicoquímica VII (Cinética Química) de la carrera de Ingeniería Química y Química, bajo los planes de estudio vigentes en la F.E.S.- C.

Para ello se propone el estudio cinético de las siguientes reacciones:

- 1) Saponificación de la acetamida.
- 2) Hidrólisis básica del acetato de etilo.
- 3) Cinética enzimática de la amilasa.

En este trabajo se presentan algunos métodos experimentales, para el estudio de estas reacciones que puedan utilizarse en el LABORATORIO EXPERIMENTAL MULTIDISCIPLINARIO (LEM) y el LABORATORIO DE FÍSICOQUÍMICA VII. El material a emplear, es el que frecuentemente se dispone en laboratorios orientados a la docencia, para que de esta manera sea factible la implantación de estos experimentos.

El estudio de la cinética enzimática de la amilasa, puede también considerarse en el curso de Termodinámica Química de la carrera de Ingeniería en Alimentos, del actual plan de estudios, y constituye una instructiva aplicación de los conceptos básicos en la explicación de reacciones más complejas.

Los resultados de este trabajo, fundamentalmente experimental, pueden ser usados a criterio del instructor, según la extensión de sus objetivos, y pueden utilizarse desde el control de una práctica, hasta el desarrollo de un proyecto cuya finalidad fuera el diseño de un reactor.

En la proposición de los métodos experimentales se ha

procurado, como uno de los objetivos importantes de este trabajo, que éstos sean: sencillos de manipular, reproducibles y de corta duración.No obstante, se reconoce que existen métodos más sofisticados;pero menos accesibles.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE CINETICA QUIMICA.

En este capítulo se presentan algunos conceptos importantes; así como el lenguaje, convenciones y relaciones matemáticas que fundamentan el estudio de la Cinética Química, permiten analizar los datos experimentales y, finalmente, derivar algunas conclusiones útiles, dando por resultado un mejor entendimiento de los sistemas reaccionantes.

I.1 DEFINICIONES:

I.1.1 VELOCIDAD DE REACCION:

Es costumbre definir, en Cinética Química, a la VELOCIDAD DE REACCION (absoluta) como el cambio de número de partículas experimentado en un intervalo de tiempo dado. {10}

Así, por ejemplo, se habla de velocidad de reacción promedio:

$$v = \frac{N_{t+\tau} - N_t}{\tau} \quad (I.1)$$

donde:

$N_{t+\tau}$ = número de partículas que existen al tiempo $t + \tau$.

N_t = número de partículas que existen al tiempo t .

La VELOCIDAD DE REACCION INSTANTANEA es definida así:

$$V = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{Y}{t} = -\frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.2)$$

Esta definición se puede aplicar a cualquier especie (i), que forme parte del sistema de reacción:

$$V_i = -\frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (1.3)$$

Normalmente, conviene trabajar en términos de número de moles y no de partículas, por lo que también se puede definir la velocidad de reacción de esta manera:

$$v_i = -\frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (1.4)$$

donde: n_i = número de moles de la especie (i).

Suponiendo que el sistema de reacción esté constituido de una sola fase, cuya relación estequiométrica es:



donde:

A, B, C, D, ... representan las diferentes especies involucradas en la reacción.

a, b, c, d, ... representan los coeficientes estequiométricos de las diferentes especies involucradas en la reacción.

Es conveniente distinguir a especies, tales como A y B, como los REACTIVOS; mientras que a C y D se designarán, los PRODUCTOS.

La aplicación de (1.4) a (1.5), para cada especie, es directa:

$$\begin{aligned}
 v_A &= -\frac{\partial n_A}{\partial t} & v_B &= -\frac{\partial n_B}{\partial t} \\
 v_C &= -\frac{\partial n_C}{\partial t} & v_D &= -\frac{\partial n_D}{\partial t}
 \end{aligned}
 \tag{1.6}$$

Según la ecuación estequiométrica (1.5), las relaciones entre las ecuaciones (1.6) son:

$$\frac{1}{a} -\frac{\partial n_A}{\partial t} = \frac{1}{b} -\frac{\partial n_B}{\partial t}$$

(1.7)

$$\frac{1}{c} -\frac{\partial n_C}{\partial t} = \frac{1}{d} -\frac{\partial n_D}{\partial t}$$

Desde un punto de vista formal, la velocidad es un vector. Como en Cinética Química es particularmente importante la magnitud de la velocidad y ésta es siempre positiva; entonces, es claro que las relaciones entre las expresiones de velocidad de productos y reactivos es:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial n_A}{\partial t} = -\frac{1}{b} \frac{\partial n_B}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial n_C}{\partial t} = \frac{1}{d} \frac{\partial n_D}{\partial t}$$

En general:

$$J = \frac{1}{\nu_i} \frac{\partial n_i}{\partial t}
 \tag{1.8}$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie (i), con signo negativo para los reactivos y positivo para los productos.

Como J es positiva; para los reactivos: $-\frac{\partial n_i}{\partial t}$ es negativa, por lo que se conoce a esta cantidad como $\frac{\partial n_i}{\partial t}$ la velocidad de desaparición del reactivo (i); mientras que para los productos: $-\frac{\partial n_i}{\partial t}$ es positiva y entonces se habla de la velocidad de aparición del producto (i). La velocidad de reacción J es una variable extensiva, por su dependencia de la masa de las especies reaccionantes. Es conveniente definir la velocidad de reacción como una variable intensiva, porque la descripción del sistema bajo estudio es más sencilla. La velocidad de reacción por unidad de volumen, se define así:

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (1.9)$$

Si en el sistema de reacción no hay cambio de volumen durante el proceso, entonces (1.9) se puede escribir así:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (1.10)$$

donde: $C_i = \frac{n_i}{V}$ = la concentración de la especie (i).

Al contrario si existe cambio de volumen durante el proceso, entonces:

$$r = \frac{1}{v_i} \left(C_i - \frac{\partial i n V}{\partial t} + \frac{\partial i}{\partial t} \right)$$

1.1.2 COEFICIENTE DE VELOCIDAD DE REACCION:

En sistemas homogéneos de fase condensada (Soluciones), las variables más importantes que influyen a la velocidad son: la temperatura, T y la concentración de la especie i -ésima, C_i .

$$r = f(T, C_i)$$

No es posible, a priori, conocer la estructura de la función, f , para todos los casos posibles. Sin embargo, se acostumbra expresar dicha dependencia de la siguiente manera:

$$r = k(T)g(C_i) \quad (1.11)$$

$k(T)$ es llamado el COEFICIENTE DE VELOCIDAD DE REACCION, frecuentemente es función de la temperatura (reacciones sencillas). Así, cuando la temperatura es mantenida constante a lo largo del proceso, r es solo función de la concentración de la(s) especie(s) involucrada(s) en la reacción.

Si es posible escribir a $g(C_i) = 1$, a temperatura constante, entonces:

$$r = k(T) = k$$

en este caso se suele llamar a k la CONSTANTE DE VELOCIDAD ESPECIFICA. La literatura muestra que en series homólogas, k es un útil parámetro en el diseño de rutas de síntesis.

1.1.3 ORDEN DE REACCION:

Se definen las REACCIONES SENCILLAS, como aquellas que se pueden escribir de acuerdo a la ecuación (1.11) y, además, - la forma explícita de $g(C_i)$ es:

$$g(C_i) = [A]^\alpha [B]^\beta [D]^\delta \dots \quad (1.12)$$

donde:

[A],[B],[D] denotan las concentraciones de las especies A,B,D...etc., que participan en la reacción y

$\alpha, \beta, \delta \dots$ etc. son parámetros experimentalmente determinables. (En soluciones la cantidad adecuada es la actividad; pero si solo se considera el límite de bajas concentraciones, concentración y actividad son prácticamente las mismas).

Para reacciones sencillas la ecuación (1.11) se puede escribir así:

$$r = k(T)[A]^\alpha [B]^\beta [D]^\delta \dots \quad (1.13)$$

Como puede verificarse directamente, (1.13) tiene las siguientes propiedades:

1) Cuando $[A] = [B] = [D] = 1$
entonces:

$$r = k(T)$$

la cual a temperatura constante:

$$r = k$$

siendo k una constante, de ahí la definición de constante de velocidad.

2) Cuando $[A] = [B] = [D] \dots = C$
entonces:

$$r = k(T)C^{(\alpha + \beta + \delta + \dots)} \quad (1.14)$$

Si definimos: $n = \alpha + \beta + \delta + \dots$ (1.15)
entonces (1.14) se puede escribir:

$$r = k(T)C^n \quad (1.16)$$

la cual a temperatura constante, se convierte en:

$$r = kC^n \quad (1.17)$$

El número n es definido como el ORDEN DE REACCION GLOBAL un parámetro experimentalmente determinable, es considerado como información importante en el proceso de análisis de datos cinéticos. A los números $\alpha, \beta, \delta, \dots$ se les define como el ORDEN DE REACCION PARCIAL. El orden de reacción parcial determina la influencia, sobre la velocidad de la reacción, de la concentración de la especie respectiva; mientras que el orden de reacción global determina la influencia, sobre la velocidad de reacción, de la concentración de todas las especies que, cinéticamente, participan en la reacción.

Cuando $[B] = [D] = \dots = C$ y además $C \gg A$, entonces; la ecuación (1.13) se transforma en:

$$r = k(T)C^{(\beta + \delta + \dots)}[A]^\alpha \quad (1.18)$$

como $C \gg [A]$, se puede decir que C , durante el proceso, prácticamente se mantiene constante y en consecuencia:

$$r = k'(T)[A]^\alpha \quad (1.19)$$

donde: $k'(T) = k(T)C^{(\beta + \delta + \dots)}$
la cual a temperatura constante: $k'(T) = k' + kC^{(\beta + \delta + \dots)}$
y la ecuación (1.19) es, finalmente:

$$r = k[A]^{\alpha}$$

(1.20)

El sistema de reacción se comporta como si solo dependiera de la concentración de la especie A. En este caso se dice que el sistema de reacción se comporta como una reacción de pseudo α -ésimo orden. Finalmente, se puede mostrar que es posible aplicar estas condiciones a cualquier especie, cinéticamente importante, y determinar los órdenes de reacción parciales de todas las especies. Por otra parte, los números n , α , β , δ , ... etc., son números reales y la determinación completa de éstos, es uno de los objetivos de todo estudio cinético.

1.1.3.1 ORDEN DE REACCION Y ESTEQUIOMETRIA.

La relación estequiométrica (1.5), representa la cantidad en masa, de las especies químicamente activas, necesaria para completar la reacción. La relación (1.5) se especifica completamente al determinar el estado inicial y final del sistema; pero no incluye la descripción de etapas intermedias. La especificación del estado inicial y final del sistema es independiente del tiempo y su adecuada descripción corresponde a la termodinámica.

Generalmente, no es posible determinar el orden de reacción parcial de cada especie, y entonces el orden de reacción global, a partir de la estequiometría del sistema, porque la naturaleza de la información es, esencialmente, distinta. Sin embargo, se conoce reacciones en las cuales el orden de reacción parcial y coeficiente estequiométrico coinciden; pero es un caso específico de las reacciones sencillas.

1.1.3.2 ORDEN DE REACCION Y MOLECULARIDAD.

El estudio detallado de los sistemas con reacción química, desde el punto de vista de la Cinética Química, tiene como objetivo final, extraer la mayor cantidad de información acerca del comportamiento de la reacción, entre los estados de equilibrio inicial y final. El análisis de esta información tiene como resultado, la proposición de modelos que tratan de explicar la conducta de la reacción con respecto al tiempo. Dichos modelos son conocidos como los MECANISMOS DE REACCION. Los mecanismos de reacción pretenden explicar la conducta experimental observada durante el proceso. Están constituidos por una serie de ETAPAS consideradas ELEMENTALES, las cuales, globalmente, reproducen la conducta observada. Una etapa es considerada elemental si:

- a) La velocidad puede ser expresada según la ecuación (1.13).
- b) Los ordenes de reacción parcial coinciden con los coeficientes estequiométricos de cada especie que participa en la reacción.

En las reacciones elementales, implícitamente, se considera que las especies participantes, son unidades básicas con carácter propio; es decir: moléculas (o átomos). En este sentido, una etapa elemental es descrita por números enteros de moléculas (o átomos). El número de moléculas (o átomos) que participan en una etapa elemental es llamado: LA MOLECULARIDAD.

Por ejemplo; cuando es una sola molécula la que se transforma en una etapa elemental; entonces se habla de una etapa

elemental MONOMOLECULAR. Si las que participan son dos; por consiguiente, la etapa elemental es BIMOLECULAR y así sucesivamente. No existe relación inmediata entre el concepto orden de reacción y molecularidad, porque la naturaleza de ambos es distinta; mientras que el primero es una relación empírica, el segundo es un concepto teórico.

1.1.4 MECANISMO DE REACCION.

Los mecanismos de reacción, son modelos propuestos cuyo objetivo final, es la explicación de la conducta experimental observada. Su diseño implica gran cantidad de información experimental; así como del comportamiento químico de las especies involucradas en la reacción.

Como modelos propuestos, éstos son susceptibles de modificación parcial o total. La existencia de equilibrios en la reacción al principio y al final de ésta, impone restricciones que los mecanismos deben cumplir. Los mecanismos de reacción están compuestos por etapas elementales, cada una de estas con la molecularidad mínima. Frecuentemente, existen especies que participan en la reacción; pero que no están mencionadas explícitamente en la expresión de velocidad empírica y en la estequiometría de la reacción, tales especies se les conoce como: Los INTERMEDIARIOS de la reacción.

El tratamiento matemático de un mecanismo de reacción es realizado de tal manera, que en la expresión de velocidad final, no aparezcan los intermediarios de la reacción. En este sentido existen, básicamente, dos métodos para obtener la expresión de velocidad:

1) METODO DE LA ETAPA LIMITE: Supone la existencia de una etapa elemental que impone su velocidad sobre la velocidad de las otras etapas elementales que constituyen el mecanismo de reacción.

2) METODO DE ESTADO ESTACIONARIO: Supone la existencia de un período, donde la concentración del intermediario es prácticamente constante y por tanto su velocidad nula.

La naturaleza de esta hipótesis surge de la observación experimental, de que las especies intermediarias son, químicamente, muy activas, de tal manera que la concentración acumulada de la especie intermediaria, es mucho menor que las concentraciones de los reactivos y los productos (excepto durante el período de inducción del producto).

Esta manera de operar los mecanismos de reacción, proporciona expresiones de velocidad más generales que el método de la etapa límite. Muy frecuentemente, las expresiones de velocidad obtenidas por el método de la etapa límite, pueden ser deducidas a partir de consideraciones simplificadoras, aplicadas a las expresiones de velocidad obtenidas por el método del estado estacionario.

1.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

La velocidad de reacción depende de la temperatura de manera notable. En la literatura se han reportado expresiones sencillas, como la del tipo Arrhenius, y complejas, como en las reacciones enzimáticas, que en buena medida son reflejo de la conducta dinámica de las moléculas reactivas. Frecuentemente, las reacciones en solución obedecen a la relación de Arrhenius en un intervalo de temperatura aceptable; en consecuencia, se hará referencia al significado de los parámetros que caracterizan tal ecuación.

Los resultados de los estudios experimentales, en relación a la variación de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura, frecuentemente son condensados en la siguiente expresión:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.21)$$

o bien:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.22)$$

donde:

k = Coeficiente de velocidad a la temperatura T.

A = Factor preexponencial.

E_a = Energía de activación.

Desde el punto de vista de la teoría del complejo activado, es posible mostrar que el factor preexponencial adopta la siguiente expresión:

$$A = \left(\frac{k_B e^{2T}}{h}\right) \left(\frac{R^* T}{P^0}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \quad (1.23)$$

donde:

k_B = Constante de Boltzmann.

h = Constante de Planck.

e = 2.71828....

T = Temperatura.

R = Constante de los gases

P = Presión de referencia (1 atm.).

S_m = Entropía molar de activación.

La ecuación (1.22) muestra las siguientes propiedades:

a) A es función de la temperatura.

Lo que, en efecto, se ha probado experimentalmente en amplios intervalos de temperatura.

b) A es función de la entropía de activación.

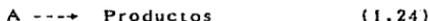
Esto quiere decir que la simetría de la estructura molecular es un factor importante en el proceso de activación. Es claro que, a temperatura constante, el coeficiente de velocidad disminuirá conforme más negativo sea el cambio de Entropía en el proceso de activación y viceversa. También resulta claro que, en el proceso de activación, el acercamiento de dos moléculas, para llevar a cabo una interacción lo suficientemente fuerte, resulta en una disminución de la Entropía respecto a la posición inicial, donde las moléculas no interactuaban sensiblemente. Además, si el proceso de activación es llevado a cabo satisfactoriamente en cierta orientación, entonces la Entropía disminuirá aun más; por lo que se espera que el coeficiente de velocidad de procesos altamente orientados, bajo simetría, sean mucho menores que el coeficiente de velocidad de moléculas esféricas. La literatura ha reportado reacciones donde la anteriormente dicho, por lo menos cualitativamente, es cierto y en química orgánica se suele referir a este efecto como el "impedimento estérico".

1.3 INTEGRACION DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD.

En lo sucesivo se supondrá que la temperatura y volúmen del sistema de reacción son constantes; además, los coeficientes de actividad, de cada una de las especies, se supondrán ser unitarios.

1.3.1 LA EXPRESION DE VELOCIDAD ES FUNCION DE LA CONCENTRACION DE UNA SOLA ESPECIE.

Sea la reacción irreversible:



en un sistema donde la expresión de velocidad se puede simplificar hasta una relación tal como (1.17):

$$r = k [A]^n \quad (1.25)$$

A temperatura y volúmen constante, de acuerdo con (1.10):

$$r = -\frac{1}{v_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (1.26)$$

sustituyendo (1.26) en (1.25):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad (1.27)$$

cuya solución, por el método de separación de variables y posterior integración con límites, es:

$$\int \frac{-d[A]}{[A]^n} = \int k dt \quad (1.28)$$

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt \quad (1.29)$$

Cuando $n = 1$:

$$f - \frac{d[A]}{[A]} = f k dt \quad (1.30)$$

entonces:

$$\ln[A]_0 - \ln[A] = kt \quad (1.31)$$

donde:

$[A]_0$ = la concentración de la especie A al inicio de la reacción, $t=0$.

$[A]$ = la concentración de la especie A a cualquier tiempo, $t=t$.

Es, particularmente, útil representar las ecuaciones resultantes, por medio de gráficas, para que la relación entre la concentración y el tiempo pueda ser entendida más fácilmente. En las representaciones gráficas se puede identificar los parámetros cinéticos, que caracterizan a la reacción, mediante una adecuada linearización de los términos; de tal manera que características geométricas de las gráficas puedan ser atribuibles a parámetros cinéticos.

Para $n=0$, (1.29) se convierte en:

$$[A] = [A]_0 + kt \quad (1.32)$$

cuya gráfica es la siguiente:

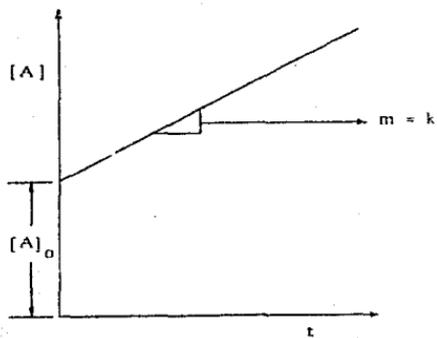


figura 1.1

Cuando $n=1$, (1.31) se puede expresar como:

$$-\ln[A]_0 + kt = -\ln[A] \quad (1.33)$$

cuya grafica es:

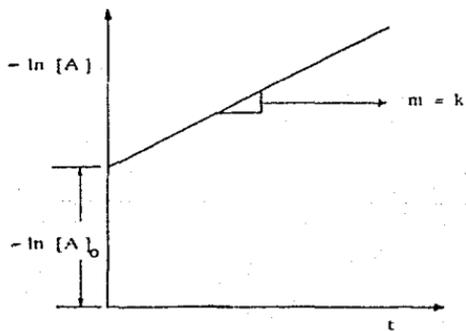


figura 1.2

Para $n \neq 0$ y $n \neq 1$, la ecuación (1.29) puede ser transformada en:

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt \quad (1.34)$$

con gráfica:

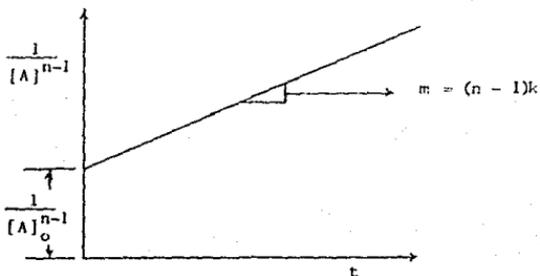
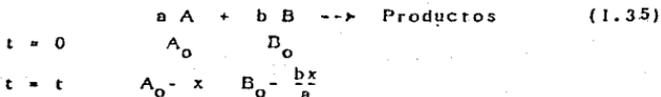


figura 1.3

1.3.2 LA EXPRESION DE VELOCIDAD ES FUNCION DE LA CONCENTRACION DE DOS ESPECIES.

Sea la reacción unilateral con variación de la concentración con el tiempo:



donde:

A_0 y B_0 son las concentraciones iniciales de las especies A y B al tiempo cero y x es la cantidad que ha reaccionado de la especie A (Supuesta la especie limitante).

La expresión de velocidad (1.13) en términos de la ecuación

ción (1.9) es:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} - \frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.36)$$

a) Si $\alpha = \beta = 0$; entonces, integrando (1.36) da como resultado (1.32), graficada en la figura 1.1.

b) Si $\alpha = 0$ ó $\beta = 0$, (1.36) se simplifica a (1.25), con $n = \alpha$ ó $n = \beta$, cuyas graficas se muestran en las figuras 1.1, 1.2 y 1.3, según el valor de n .

c) Si $\alpha = \beta = 1$, (1.36) es ahora:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (1.37)$$

La cual según (1.35), (1.37) se puede escribir:

$$-\frac{1}{a} \frac{d(A_0 - x)}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - \frac{bx}{a})$$

Como A_0 es una constante, entonces:

$$-\frac{1}{a} \frac{d(A_0 - x)}{dt} = \frac{1}{a} \frac{dx}{dt}$$

finalmente:

$$\frac{dx}{dt} = ak(A_0 - x)(B_0 - \frac{bx}{a}) \quad (1.38)$$

e integrando:

$$\int \frac{dx}{(A_0 - x)(B_0 - \frac{bx}{a})} = \int ak dt$$

cuya solución es:

$$\ln\left(\frac{B_0 - \frac{bx}{a}}{A_0 - x}\right) = a\left(B_0 - \frac{bA_0}{a}\right)kt + \ln\frac{B_0}{A_0} \quad (1.39)$$

representada en la siguiente figura:

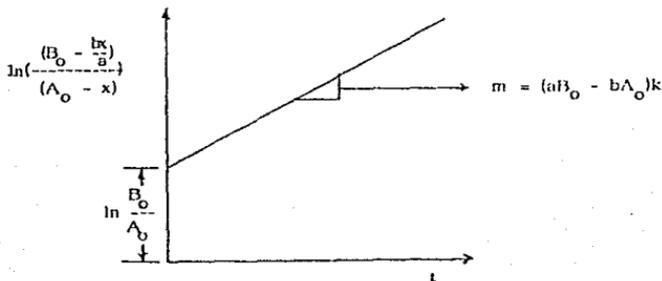


figura 1.4

En (1.38) $B_0 \neq \frac{bA_0}{a}$. Cuando $B_0 = \frac{bA_0}{a}$, (1.38) se reduce a:

$$\frac{dx}{dt} = bk(A_0 - x)^2 \quad (1.40)$$

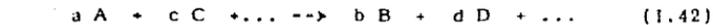
que al integrar resulta:

$$\frac{1}{(A_0 - x)} = bkt + \frac{1}{A_0} \quad (1.41)$$

la cual es exactamente equivalente a (1.34), con $n=2$, y cuya grafica se muestra en la figura 1.3.

Otra situación interesante, del presente caso, sucede cuando una de las especies, que influencia a la velocidad de reacción, es un producto y no un reactivo, como anteriormente era

se venía tratando. La relación estequiométrica para tal sistema es:



$$t=0 \quad A_0 \qquad B_0$$

$$t=t \quad A_0 - x \qquad B_0 + \frac{bx}{a}$$

Ahora (1.38) se escribe así:

$$\frac{dx}{dt} = ak(A_0 - x)(B_0 + \frac{bx}{a}) \quad (1.43)$$

que tiene como solución:

$$\ln \frac{(aB_0 + bx)}{a(A_0 - x)} = (aB_0 + bA_0)kt + \ln \frac{B_0}{A_0} \quad (1.44)$$

que tiene como gráfica:

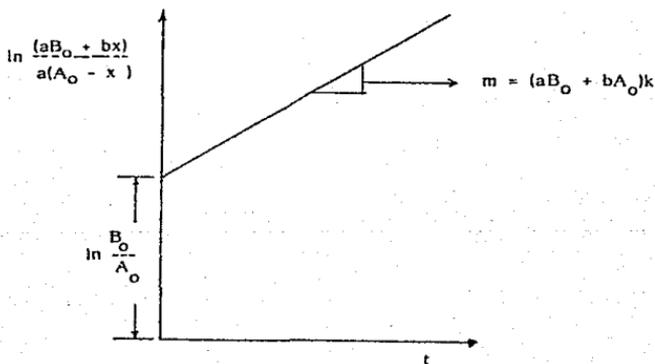


figura 1.5

d) Si $\alpha=1$ y $\beta=2$, (1.36) es:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - \frac{bx}{a})^2 \quad (1.45)$$

cuya solución es:

$$\frac{1}{W^2} (\ln(\frac{A_0 B}{B_0 A}) + W(\frac{1}{B_0} - \frac{1}{B})) = akt \quad (1.46)$$

donde:

$$W = B_0 - \frac{bA_0}{a}$$

$$B = B_0 - \frac{bx}{a}; \text{ la concentración de B al tiempo } t.$$

$$A = A_0 - x; \text{ la concentración de A al tiempo } t.$$

e) Si $\alpha=2$ y $\beta=1$, (1.36) ahora es:

$$\frac{1}{a} \frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)^2 (B_0 - \frac{bx}{a}) \quad (1.47)$$

cuya solución es:

$$akt = -\frac{b}{aW^2} (\ln(\frac{B_0 A}{A_0 B}) - \frac{aW}{b} (\frac{1}{A_0} - \frac{1}{A})) \quad (1.48)$$

completamente análoga a (1.46).

En ambos casos, (1.46) y (1.48), $B_0 \neq \frac{A_0 b}{a}$; por otra parte, si $B_0 = \frac{bA_0}{a}$, tanto (1.46) como (1.48) se simplifican a:

$$\frac{dx}{dt} = kb(A_0 - x)^3 \quad (1.49)$$

que es de la forma (1.27) con solución (1.29), cuya gráfica es

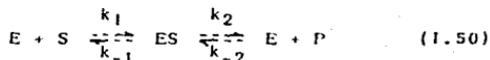
mostrada en la figura 1.3. Las ecuaciones (1.46) y (1.48) no se pueden expresar como la ecuación de una línea recta y su gráfica es muy complicada para extraer información a partir de ella.

f) Las situaciones donde $\alpha \geq 2$ y $\beta \geq 2$, aunque soluble, no tiene interés práctico; puesto que los sistemas experimentales rara vez alcanzan ordenes de reacción tan altos. Sin embargo, el procedimiento para resolver las expresiones de velocidad es inmediato, aunque algebraicamente complejo. Para el análisis de otras situaciones interesantes, vease la referencia [15]

1.4 REACCIONES CATALIZADAS POR ENZIMAS.

Un CATALIZADOR es una sustancia que modifica la velocidad de reacción. Puede disminuirla, catalizador negativo ó inhibidor, ó aumentarla, catalizador positivo. Las ENZIMAS, son sustancias complejas que catalizan reacciones químicas, a menudo con alta eficiencia, cuyo interés industrial, actualmente, ha aumentado considerablemente. A continuación se analiza uno de los mecanismos de reacción enzimática más sencillos y frecuentemente aplicado, (13).

Sea el siguiente conjunto de reacciones:



donde:

- E = Enzima.
- S = Sustrato.
- ES = Complejo Enzima-Sustrato.
- P = Producto.

Entonces:

$$-\frac{d[E]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] \quad (1.51)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] + k_{-2}[E][P] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad (1.52)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] - k_{-2}[E][P] \quad (1.53)$$

Para conocer la concentración de las especies a cualquier valor del tiempo, es necesario resolver el sistema de ecuaciones (1.51) a (1.53); sin embargo un procedimiento simpli

ficativo común, es la aplicación de la aproximación de estado estacionario:

$$[ES] = \text{constante}$$

y entonces:

$$-\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad - \frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

Lo cual significa que:

$$k_1[E][S] + k_{-2}[E][P] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (1.54)$$

de (1.52), por otra parte:

$$[E]_{\text{Total}} = [E]_{t=0} = [E]_0 = [E]_t + [ES]$$

ó bien:

$$[E]_t = [E] = [E]_0 - [ES] \quad (1.55)$$

Sustituyendo (1.55) en (1.54) y agrupando términos se tiene que:

$$[ES] = \frac{(k_1[S] + k_{-2}[P])[E]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1[S] + k_{-2}[P]} \quad (1.56)$$

Introduciendo (1.56) en (1.51) y simplificando, resulta:

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{(k_{-1}k_{-2}[P] - k_1k_2[S])[E]_0}{(k_{-1} + k_2 + k_1[S] + k_{-2}[P])} \quad (1.57)$$

Si expresamos $-\frac{d[S]}{dt} = r$; entonces conforme $t \rightarrow 0, r \rightarrow r_0$

y $[P] \rightarrow 0$, por consiguiente (1.57) se transforma en:

$$r_o = \frac{k_2 [S]_o [E]_o}{K_m + [S]_o} \quad (1.58)$$

donde:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \text{conocida como la constante de Michaelis}$$

y (1.58) es la ecuación de Michaelis-Menten. Otra manera de escribir (1.58) es:

$$\frac{1}{r_o} = \frac{K_m}{k_2 [S]_o [E]_o} + \frac{1}{k_2 [E]_o} \quad (1.59)$$

conocida como la forma de Lineweaver-Burk de la ec. de M.-M.. La gráfica de (1.58) es la siguiente:

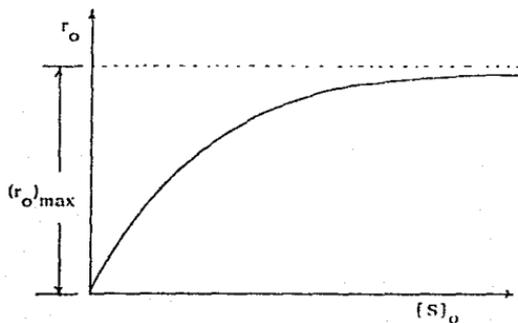


figura 1.6

Es claro, de la gráfica, que conforme $[S]_o \rightarrow \infty$, $r_o \rightarrow (r_o)_{\max}$ y

$$(r_o)_{\max} = k_2 [E]_o \quad (1.60)$$

Finalmente, (1.59) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r_o} = \frac{K_m}{(r_o)_{\max} [S]_o} + \frac{1}{(r_o)_{\max}} \quad (1.61)$$

que tiene como gráfica:

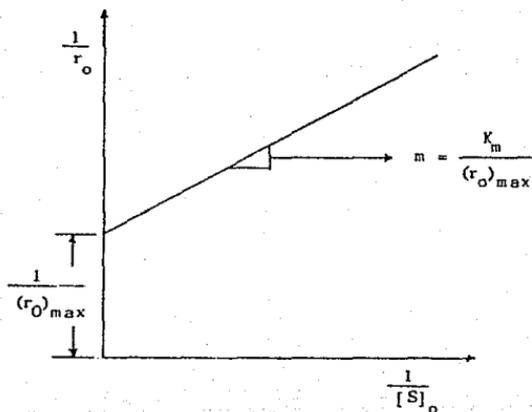


figura I.7

1.5 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS EMPIRICOS.

1.5.1 SIMPLIFICACIONES:

Como se ha observado en las secciones anteriores, las ecuaciones que determinan sistemas con ordenes de reacción globales considerables, son complejas y utilizar directamente este tipo de ecuaciones implica gran cantidad de trabajo iterativo; puesto que no se sabe el orden de reacción específico de cada especie. En lugar de adivinar cual de las ecuaciones, que globalizan la información, representa adecuadamente los datos experimentales, es conveniente el siguiente procedimiento:

a) Suponiendo que la expresión de velocidad de reacción se puede escribir según la ecuación (1.13) de 1.1.3. Aplicando la propiedad 2, de esa misma sección, se obtienen las condiciones para determinar el orden de reacción global.

b) La segunda condición de la propiedad 2, ya citada, nos permite obtener el orden específico de cada componente, como lo expresan las ecuaciones (1.19) y (1.20).

c) Una vez obtenida la expresión de velocidad de reacción, se procede a calcular la constante de velocidad y para ello puede aprovecharse el tratamiento de datos en a) ó b).

d) Para expresiones de velocidad que no se pueden ajustar a (1.13), no se puede hablar de orden de reacción y en ese caso la dependencia de la concentración sobre la velocidad de reacción es investigada por métodos que no serán revisados aquí.

1.5.2 METODOS DE DETERMINACION DE LOS PARAMETROS EMPIRICOS:

a)GRAFICO:consiste en representar los datos experimentales suponiendo un orden de reacción determinado.Si la gráfica obtenida se conduce según el orden de reacción supuesto;entonces se dice que los datos experimentales se ajustan a ese orden de reacción.Si no lo hacen;entonces hay que intentar una nueva representación hasta que sea la adecuada.Esta manera de proceder implica el conocimiento de la expresión de velocidad integrada,que se desea saber si ajusta los datos experimentales satisfactoriamente.El método es poco adecuado,porque en la práctica consume mucho tiempo el proceso de encontrar el orden verdadero y en ocasiones se cometen inexactitudes,como por ejemplo:fijar los datos a un orden de reacción igual a 2,siendo 1.86 en realidad.Sin embargo,para propósitos ilustrativos, resulta conveniente.Powell introduce gráficos,en términos de parámetros adimensionales,en los cuales se sufre de la inexactitud mencionada {14}.

b)ANALITICO:La aplicación de este método no requiere de condiciones simplificativas;aunque resulta recomendable,adoptarlas.Consiste,en general,de la utilización de las ecuaciones integradas de las expresiones de velocidad.Con diferentes métodos numéricos se investiga la ecuación que mejor ajusta los datos experimentales.Frecuentemente se hace uso de técnicas estadísticas de ajuste de datos y entonces lo que se espera es la ecuación que rebele el grado de correlación más alto.El método sufre del mismo inconveniente de inexactitud,que el método gráfico,así que es aconsejable tomarlo como una primera aproximación hacia la determinación de los parámetros cinéticos.

c)DE LAS VELOCIDADES INICIALES: Suponiendo que la expresión de velocidad es posible simplificarla hasta la ecuación (1.17),donde n puede ser el orden global ó específico,se tiene que:

$$\ln r = \ln k + n \ln C \quad (1.62)$$

la cual puede aplicarse en cualquier punto del espacio (C,r).Como k y n son las mismas,dada una cierta reacción,para dos puntos diferentes;entonces,es claro que:

$$n = \frac{\ln r' - \ln r}{\ln C' - \ln C} \quad (1.63)$$

Se llama método de las velocidades iniciales, porque se utiliza la condición de que a $t=0, C=C_0$ y en consecuencia $r=r_0$. Sin embargo cualquier punto puede ser redefinido como $t_0=0$ y $C=C_0$, así que el espacio (C,t) genera un espacio equivalente (C,r) , del cual es posible encontrar el orden de reacción, como se muestra en las siguientes gráficas:

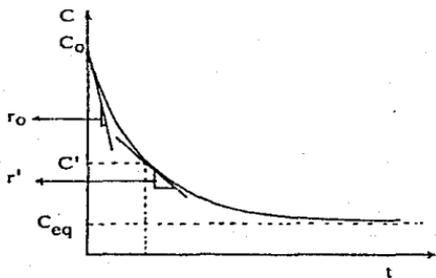


figura 1.8

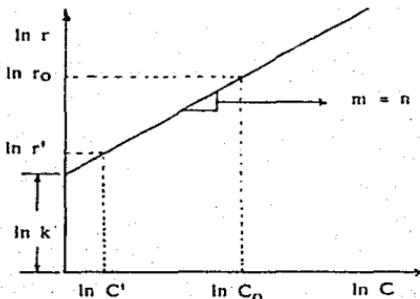


figura 1.9

Para obtener un conjunto de datos (C_0, r_0), no es necesario realizar una gran cantidad de sesiones experimentales, variando la concentración inicial, para deducir la velocidad de reacción inicial a cierta concentración inicial; basta coleccionar un buen conjunto de datos (C, t) y realizar sobre éstos las manipulaciones adecuadas para extraer aquellos. La principal desventaja de este método es la obtención de las tangentes, debido a errores inherentes en los datos experimentales, causando incertidumbre en la magnitud de las velocidades deducidas. Sin embargo, es un método sencillo y rápido que puede usarse para saber si la tendencia general de la cinética de la reacción es la adecuada y es, finalmente, una aproximación a la determinación de los parámetros empíricos.

d) TIEMPO DE VIDA FRACCIONARIO: Con la misma hipótesis que en b), es posible calcular el tiempo necesario para que se lleve a cabo la reacción hasta una cierta fracción de la concentración original.

Para $n=1$, de la ecuación (I.31), cuando $t = \tau_\alpha$, entonces $[A] = (1 - \alpha)[A]_0$; por consiguiente:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = k\tau_\alpha \quad (I.64)$$

En consecuencia una reacción de orden 1 no depende de la concentración inicial del reactivo. Cuando $\alpha = \frac{1}{2}$; entonces:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Para $n \neq 1$, recordando la ecuación (I.29) y aplicándole la condición enunciada para $n = 1$, se tiene que:

$$\tau_\alpha = Z \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (I.65)$$

donde:

$$Z = \frac{1 - (1 - \alpha)^{n-1}}{k(n-1)(1 - \alpha)^{n-1}}$$

aplicando logaritmos a ambos miembros de (1.65):

$$\ln \tau_{\alpha} = \ln Z - (n - 1) \ln [A]_0 \quad (1.66)$$

cuya gráfica es la siguiente:

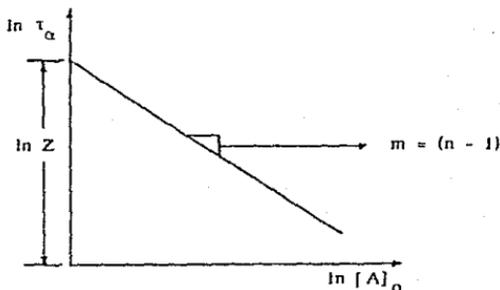


figura 1.10

En el caso que $\alpha = 1/2$; $Z = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)}$.

La manipulación sobre los datos implica el uso de gráficas (C,t) . El primer par de datos (C, τ_{α}) , se obtiene tomando como referencia la concentración inicial C_0 , enseguida se localiza el punto formado por el tiempo τ_{α} y la concentración $(1 - \alpha)C_0$. Estos constituyen el primer par de datos del espacio (C, τ_{α}) . El segundo par de datos (C', τ'_{α}) , se obtienen tomando como referencia la concentración $C' = (1 - \alpha)C_0$ y en seguida se localiza el punto formado por el tiempo τ'_{α} y la concentración $(1 - \alpha)^2 C_0$. Sin embargo debe quedar claro que el valor de τ'_{α} es empezado a contar desde τ_{α} . El resto de los datos son obtenidos en forma similar como se ilustra en las siguientes figuras:

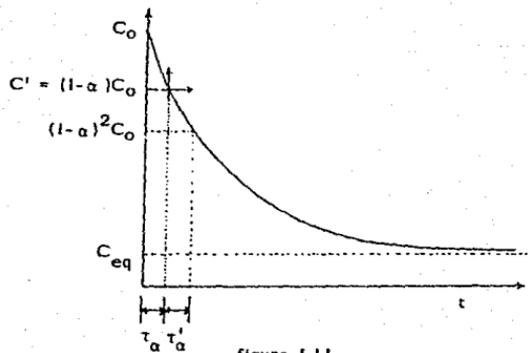


figura 1.11

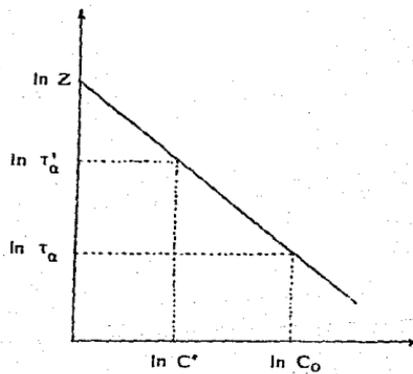


figura 1.12

Es conveniente escoger fracciones pequeñas, porque así se aprovecha la región donde la concentración varía rápidamente con el tiempo; esto es, la región de mayor sensibilidad. Sin embargo, no es requisito limitativo pues se conocen métodos que hacen uso de la región de fracciones altas (baja concentración de los reactivos iniciales); como por ejemplo en la hidrólisis enzimática del almidón y ciertas reacciones redox, en presencia de indicadores específicos (los cuales cambian de color a una cierta concentración específica).

d) Es posible aplicar el método de las velocidades iniciales a las reacciones enzimáticas, expresando el tratamiento de datos en términos de la ecuación (1.61).

CAPITULO II

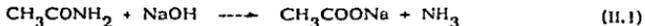
TECNICAS EXPERIMENTALES.

II.1 SAPONIFICACION DE LA ACETAMIDA.

II.1.1 PRINCIPIO.

Para encontrar los parámetros cinéticos de la reacción en cuestión, es necesario seguir el cambio que sufre la concentración de una ó más especies involucradas en la reacción, a diferentes intervalos de tiempo. En este caso, los productos de reacción son una sal y una base, disueltas en agua. Uno de los reactantes es una base fuerte (NaOH), por lo que se prefiere utilizar esta especie para seguir la reacción, utilizando un exceso de solución de ácido clorhídrico, el cual es determinado por medio de una titulación con hidróxido de sodio normalizado.

La ecuación estequiométrica de la reacción principal es la siguiente:



La ecuación estequiométrica de la cuantificación del hidróxido de sodio es:



II.1.2 REACTIVOS.

Los reactivos que a continuación se mencionan, son grado analítico y el agua destilada.

Acido clorhídrico concentrado (HCl)
 Acetamida (CH_3CONH_2)
 Hidróxido de sodio (NaOH)
 Acido bórico (H_3BO_3)
 Fenoltaleína
 Carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3)
 Anaranjado de metilo
 Cloruro de bario (BaCl_2)
 Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

II.1.3 PREPARACION DE SOLUCIONES.

a) ACIDO CLORHIDRICO 0.1 N :fue preparada diluyendo 9 ml. de ácido clorhídrico concentrado en agua destilada, aforandose a un litro.

Valoración :pesar de 0.15 a 0.25 g de Carbonato de sodio anhidro (previamente secado entre 240 - 250 °C durante media hora) y llevarlos a un matraz Erlenmeyer de 250 ml., se disuelven en 50 ml. de agua destilada, añadase 2 gotas de anaranjado de metilo. Enseguida se titula con la solución de ácido clorhídrico (anteriormente preparada). El punto final se alcanza cuando la solución adquiere un tinte naranja ligeramente rosado, se recomienda hacer mínimo 3 determinaciones.

Cálculos :

$$N_{\text{HCl}} = \frac{W(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\text{meq}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{HCl}}} = \frac{W(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{0.053 \cdot V_{\text{HCl}}} \quad (\text{II.3})$$

donde:

$W(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ = Peso de Carbonato de sodio anhidro.

$\text{meq}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ = Miliequivalente del Carbonato de sodio.

N_{HCl} = Normalidad del ácido clorhídrico.

V_{HCl} = Volúmen de HCl (0.1 N supuesto) gastado en la valoración.

b) HIDROXIDO DE SODIO 0.1 N :La preparación de soluciones de hidróxido de sodio requieren de especiales cuidados.La solución debe de estar libre de carbonatos;para lograr esto,es necesario hervir el agua destilada que se va a utilizar en su preparación,para eliminar el dióxido de carbono disuelto.

Se pesan 4 g de hidróxido de sodio,luego se disuelven en 200 a 300 ml. de agua destilada hervida,calentar la solución y agréguese de 2 a 3 g de cloruro de bario disuelto en agua hervida y caliente.Filtrese la solución resultante y afore el filtrado a un litro.Se titula esta solución de hidróxido de sodio con solución de ácido clorhídrico valorado 0.1 N.La concentración de NaOH de esta solución va disminuyendo por la formación de carbonatos,debido a la presencia de CO_2 atmosférico,en consecuencia es conveniente tenerla bien tapada y valorarla cada vez que se use.

c) ACIDO BORICO (4 %) :pesar 40 g de ácido bórico,disuelvanse en 900 ml. de agua destilada.Agitar durante 3 horas.Una vez que se ha formado una mezcla homogénea,pásese a un matraz volumétrico de un litro y se afora con agua destilada.Es conveniente agitar bien el matraz.

d) INDICADOR DE FENOLFTALEINA :pesar 0.5 g de fenolftaleína,disolverla en 50 ml. de etanol y diluir con 50 ml. de agua.

e) INDICADOR ANARANJADO DE METILO :pesar 0.05 g de anaranjado de metilo y disolver en 100 ml. de agua caliente.

II.1.4 APARATOS.

Balanza analítica con precisión de 0.1 mg.

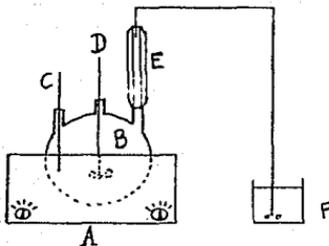
Baño térmico de temperatura constante.

II.1.5 MATERIAL.

Un matraz de tres bocas con juntas esmeriladas 24/40, de un litro.
 Un cronómetro ± 1 s.
 Dos termómetros ∓ 1 °C.
 Un agitador mecánico.
 Dos tapones de hule del número 8.
 Dos portatermómetros 24/40.
 75 cm de varilla de vidrio de 4 mm de diámetro.
 16 matraces Erlenmeyer de 125 ml.
 1 matraz Erlenmeyer de 500 ml.
 Una bureta de 25 ml.
 Dos soportes universales de fierro.
 4 matraces volumétricos de 1 litro.
 Una pipeta volumétrica de 10 ml.
 Una pipeta volumétrica de 1 ml.
 Dos propipetas.
 Un refrigerante recto de 40 cm de largo con juntas esmeriladas 24/40.
 75 cm de tubo de vidrio de 4 mm de diámetro.

II.1.6 PROCEDIMIENTO.

EQUIPO :La siguiente es una representación esquemática del equipo en el cual se llevarán a cabo las reacciones.



- A :Baño térmico de temperatura constante.
- B :Reactor.
- C :Termómetro.
- D :Agitador mecánico.
- E :Columna de reflujo.
- F :Trampa de solución de ácido bórico al 4 %.

Se ponen 300 ml. de solución de ácido bórico al 4 % en F, de esta manera el amoníaco producido en el reactor se hace burbujear en el seno de ésta solución, evitando la acumulación de amoníaco en el ambiente. Enseguida, se pre para una serie de 16 matraces Erlenmeyer de 125 ml, con 10 ml de HCl 0.1 N, 40 ml de agua destilada y 3 gotas de fenolftaleína en cada uno.

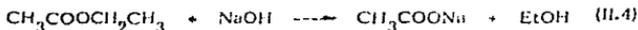
Se preparan soluciones de acetamida e hidróxido de sodio, de tal manera que, al mezclarlas, proporcionen el valor de concentración inicial que se requiere. Cuando la temperatura de trabajo sea diferente de la temperatura de las soluciones, deben previamente ser llevadas a la temperatura de operación, separadas, mediante el baño térmico de temperatura constante. Agitando rápida; pero gentilmente con D, se mezclan volúmenes iguales de las soluciones reactivas, - en el reactor A, utilizando el mínimo tiempo posible, paralelamente inicie la lectura del tiempo, mediante el cronómetro, instantes después del proceso de mezclado. Tápese el aparato, para que el amoníaco desprendido burbujee en la solución de ácido bórico. Pipetear alícuotas de 1 ml de la mezcla de reacción, cada 15 minutos, agregándolo a los matraces Erlenmeyer de 125 ml, ya preparados, que contienen la mezcla ácida. Finalmente se determina el exceso de HCl - no reaccionado, con la solución de NaOH 0.1 N.

II.2 HIDROLISIS BASICA DEL ACETATO DE ETILO.

II.2.1 PRINCIPIO.

En este sistema se utiliza uno de los reactivos, el hidróxido de sodio, para seguir el desarrollo de la reacción. Adicionando un exceso de ácido clorhídri

co 0.1 N, el cual es titulado, posteriormente, con NaOH 0.1 N, se logra detener la reacción, por una parte, y saber cuanto hidróxido de sodio permanece al tiempo t, por la otra. La estequiometría del sistema reaccionante es:



II.2.2 REACTIVOS.

Los reactivos que a continuación se mencionan, deben ser grado analítico y el agua, destilada.

Acido clorhídrico concentrado (HCl)

Hidróxido de sodio (NaOH)

Acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

Fenolftaleína

II.2.3 PREPARACION DE SOLUCIONES.

a) SOLUCION DE HCl 0.01 N : Tomar una alícuota de 100 ml. de una solución de ácido clorhídrico 0.1 N (Ver sección 2.1.3.a) y aforarla a un litro. Valorarla con una solución de hidróxido de sodio 0.01 N.

b) Hidróxido de sodio 0.01 N. Ver sección 2.1.3.b

c) FENOLFTALEINA. Ver sección 2.1.3.d

II.2.4 APARATOS.

Balanza analítica, con precisión de 0.1 mg.

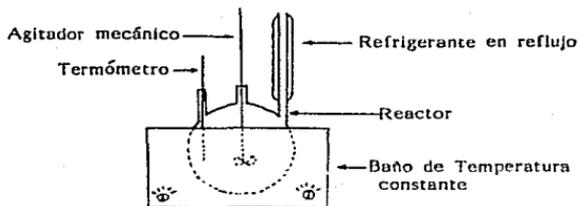
Baño térmico de temperatura constante.

II.2.5 MATERIAL.

Un matraz de tres bocas con juntas esmeriladas 24/40 de un litro.
 Un cronómetro.
 2 termómetros -10 a 110 °C + 1 °C.
 Un agitador mecánico.
 Un portatermómetro.
 12 matraces Erlenmeyer de 125 ml.
 Una bureta de 25 ml.
 Una pipeta volumétrica de 100 ml.
 Una pipeta volumétrica de 10 ml.
 Una pipeta volumétrica de 1 ml.
 2 propipetas

II.2.6 PROCEDIMIENTO.

Monte el aparato que a continuación se representa.



Preparar una serie de 12 matraces Erlenmeyer de 125 ml con 10 ml de ácido clorhídrico 0.01 N, 40 ml de agua destilada y 3 gotas de fenolftaleína. Se preparan soluciones de acetato de etilo e hidróxido de sodio, de tal manera que, al mezclarlas, proporcionen el valor de concentración inicial que se requiera. Cuando la temperatura de trabajo sea diferente de la temperatura de las soluciones, deben, previamente, ser llevadas a la temperatura de operación, separadas, mediante el baño térmico de temperatura constante. Agitando rápida; pero gentilmente con D, se mezclan volúmenes iguales de las soluciones reactivas, acetato de etilo e hidróxido de sodio, en el matraz de 3 bocas, utilizando

el mínimo tiempo posible, paralelamente inicie la lectura del tiempo, mediante el cronómetro, instantes después del proceso de mezclado. Se toman alícuotas de 1 ml de la mezcla de reacción, cada 15 minutos, agregándolo a los matraces Erlenmeyer de 125 ml, anteriormente preparadas. Finalmente se determina el exceso de HCl no reaccionado, con la solución de NaOH.

II.3 METODO DE ANALISIS DE LA CINETICA ENZIMATICA DE LA AMILASA.

II.3.1 PRINCIPIO.

La amilasa, originalmente conocida como diástasa, pertenece a la clase de las enzimas designadas hidrolasas, cuya característica es el desdoblamiento de polisacáridos, como el glucógeno y el almidón. El almidón está formado por dos cadenas diferentes: La amilosa, que es una cadena lineal de glucosas y la amilopectina, que es una cadena ramificada. La hidrólisis enzimática de la amilasa sobre el almidón, proporciona maltosa como producto final. El almidón con el yodo forma un complejo, que va del color azul oscuro a un anaranjado tenue, dependiendo de la concentración. Una vez que este polisacárido ha sido completamente degradado, el complejo no se forma. Se ha encontrado, experimentalmente, que esta enzima trabaja, óptimamente, entre un pH 6.8 a 7 y a temperaturas altas, incluso hasta 50 °C; pero es conveniente estudiarla a 37 °C. La actividad de la amilasa sólo es completa en presencia de iones bromuro, cloruro clorato ó nitrato.

El desarrollo de métodos analíticos precisos para la medición de la actividad de esta enzima, ha tenido algunas dificultades. El almidón (que es el sustrato de la enzima) no forma una solución verdadera con el agua; sino que forma una solución coloidal. Las soluciones de almidón preparadas se descomponen fácilmente, por lo que se recomienda prepararlas momentos antes de utilizarlas. La cinética enzimática se evalúa siguiendo la concentración de almidón presente. El método experimental que se utiliza es el colorimétrico, por comparación de patrones.

II.3.2 REACTIVOS.

Los reactivos que a continuación se menciona, deben ser grado analítico, a menos que se especifique otra cosa y el agua será destilada.

Almidón.

Iodo (I_2)

Ioduro de potasio (KI)

Cloruro de sodio (NaCl)

Amlasa (grado industrial)

Fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4)

Fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4)

Solución de ácido fosfórico 1.0 N

Solución de hidróxido de sodio 1.0 N

II.3.3 PREPARACION DE SOLUCIONES.

a) SOLUCION DE ALMIDON (2 g/100 ml) :Con agitación, se suspenden 5 g de almidón en 40 a 50 ml de agua para formar una suspensión homogénea sin grumos. Esta suspensión se agrega lentamente a 150 ml de agua hirviendo, agitando enérgicamente. Se hierve durante 2 minutos, enfriar la solución y transferirla en un matraz volumétrico de 250 ml, finalmente se afora hasta la marca.

b) AMORTIGUADOR DE FOSFATO pH=7.0 (0.2 M) :Esta solución contiene 10.2 g de KH_2PO_4 y 17.3 g de Na_2HPO_4 en 1 litro de solución. Se conserva refrigerada y se desecha cuando en ella aparezca moho. Se comprueba el pH y se ajusta, si es necesario, con solución de ácido fosfórico 1.0 N ó con hidróxido de sodio 1.0 N.

c) CLORURO DE SODIO :Se disuelven 14.6 g de NaCl en 500 ml de agua

d) SUSTRATO AMORTIGUADO :Se prepara en volumen suficiente para satisfacer las necesidades del día de trabajo. Se calienta, a 85 - 90 °C, 50 ml de solución de almidón, se le agrega 30 ml de amortiguador y 10 ml de solu-

ción de NaCl. La concentración de almidón queda, finalmente, de 10 g/l, aforando a 100 ml.

e) Iodo-ioduro : Esta solución contiene 3.0 g de I_2 y 30 g de KI por litro. Se pulveriza el iodo y el ioduro de potasio juntos en un mortero, se agrega agua, disolver la mezcla, la cual se transfiere a un matraz volumétrico de 1 litro, enjuagando perfectamente el mortero. Se diluye la solución hasta la marca del matraz.

II.3.4 MATERIAL.

- 10 Tubos de ensaye de 25 ml.
- 10 Tubos de ensaye de 20 ml.
- 10 Tubos de ensaye de 10 ml.
- 2 Pipetas volumétricas de 1 ml.
- 2 pipetas volumétricas de 4 ml.
- 1 Mortero.
- 2 Propipetas
- 1 Baño térmico de temperatura constante.
- 3 gradillas.

II.3.5 PROCEDIMIENTO.

Preparar una serie de 10 tubos de ensaye de 25 ml, agregando 1 ml de solución de almidón amortiguado al primer tubo, 2 ml. al segundo, 3 ml al tercero etc., para preparar la serie patrón (0.5 a 5.0 g/l). Añadir 10 ml de solución de iodo-ioduro y agua destilada hasta llegar a un volumen de 20 ml en total en cada tubo.

Disponer de 5 tubos de ensaye con 1,2...5 ml de solución de almidón amortiguado. Añadir agua destilada hasta 9 ml y mezclar. Introducirlos en el baño térmico, el cual deberá permanecer a 37 °C y esperar 10 minutos para que alcance la temperatura en la solución.

Trabajar cada uno de los tubos, agregando un ml de amilasa, en el momen

que se agrega la enzima registrar el tiempo.

Extraer alicuotas de 1 ml y agregarlo inmediatamente a 4 ml. de solución de Iodo-Ioduro y comparar el complejo formado, con la serie patron preparada. La muestra se toma cada cinco minutos.

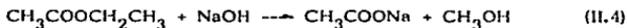
CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la presente sección se describe el tratamiento de los datos, obtenidos experimentalmente, con el propósito de ajustarlos a una expresión de velocidad de reacción que describa, de la mejor manera posible, la variación de la concentración, de alguna de las especies, con respecto al tiempo.

III.1 TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

Como se explicó en "Técnicas experimentales", II.1.1 y II.2.1, el avance de la reacción fue determinado, midiendo indirectamente la concentración de hidróxido de sodio, siguiendo la técnica de titulación por retroceso:



De acuerdo con dicha técnica, la cantidad de hidróxido de sodio que no ha reaccionado, en un tiempo t , se hace reaccionar con una cantidad en exceso de solución de ácido clorhídrico normalizada, deteniendo de esta manera la reacción en cuestión. Finalmente, el exceso de ácido clorhídrico fue titulado con una solución de hidróxido de sodio normalizada.

La concentración de hidróxido de sodio, en la mezcla reaccionante al tiempo t , se calculó en la forma que se describe a continuación:

Dado que la estequiometría entre NaOH y HCl es uno a uno ($\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$); por lo tanto, la cantidad de HCl necesaria, para neutralizar al NaOH presente en la mezcla reaccionante a un tiempo t , esta dada por la siguiente relación:

$$C \cdot V^* = C' \cdot V' - C \cdot V$$

donde:

- C* = Concentración de la solución de hidróxido de sodio titulante (eq/l).
- V* = Volúmen de la solución de hidróxido de sodio titulante (ml).
- C' = Concentración de la solución de ácido clorhídrico, utilizada para detener la reacción (eq/l).
- V' = Volúmen de la solución de HCl, utilizado para detener la reacción (ml).
- C = Concentración de NaOH en la muestra tomada del reactor al tiempo t (eq/l).
- V = Volúmen de la muestra tomada del reactor al tiempo t (ml).

La concentración de hidróxido de sodio, al tiempo t, en el reactor es:

$$C = \frac{C' \cdot V' - C^* \cdot V^*}{V} \quad \text{(III.1)}$$

En la hidrólisis básica de la Acetamida, se llevaron a cabo 14 sesiones experimentales en total. En siete de ellas, a temperatura constante (40 °C), es variada la concentración inicial de Acetamida y NaOH de 0.5 a 2.0 M; mientras que en las otras siete, se mantuvo constante la concentración inicial, (1.0 M), de ambos reactivos y es variada la temperatura del sistema de 20 a 50 °C. En cada una de dichas sesiones experimentales, se tomaron 20 muestras a intervalos de tiempo regulares, cuando era variada la concentración inicial y 16 cuando era variada la temperatura. Las tablas III.1 y III.2 muestran los resultados experimentales obtenidos ya condensados, los datos originales son mostrados en el apéndice I.

En la hidrólisis básica de Acetato de etilo, se llevaron a cabo 13 sesiones experimentales, seis de ellas en condiciones isotérmicas (20 °C), variando la con-

concentración inicial de los reactivos, desde 0.005 hasta 0.03 M. En las siete sesiones restantes, se mantiene constante la concentración inicial de los reactivos y se varía la temperatura de 20 a 50 °C. En cada sesión fueron analizadas doce muestras a intervalos de tiempo regulares. Las tablas III.3 y III.4 muestran los resultados experimentales obtenidos ya condensados, los datos originales se muestran en el apéndice 2.

III.2 RESULTADOS DE LA HIDROLISIS DE LA ACETAMIDA.

III.2.1 DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION.

Para encontrar el orden de reacción se utilizaron 3 métodos, de los cuales se obtuvieron los siguientes resultados:

a) Método Gráfico: Al graficar el inverso de la concentración de hidróxido de sodio contra el tiempo, gráfica III.1, se nota, claramente, una relación lineal entre éstos, lo que sugiere un orden de reacción igual a dos.

b) Método de las velocidades iniciales: En base a la ecuación (I.62), la gráfica de $\ln r_0$ vs $\ln C_0$, gráfica III.2, muestra la relación lineal predicha, de cuya pendiente es extraído el orden de reacción. De la gráfica III.2, el valor de la pendiente, igual al orden de reacción, es: 2.1.

c) Método de la vida media: La ecuación (I.66), muestra la representación de los datos experimentales, para construir una gráfica $\ln \tau_{1/2}$ vs $\ln C_0$, gráfica III.3, la cual muestra consistencia con los resultados obtenidos anteriormente.

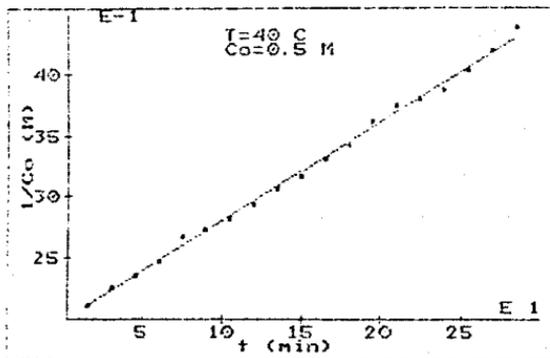
De la gráfica III.3

$$m = 1 - n$$

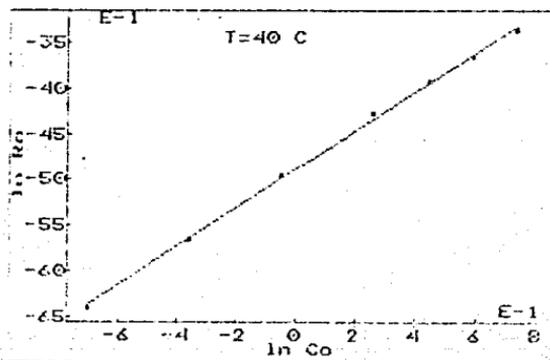
donde $m = a$ la pendiente de la recta, despejando a n :

$$n = 1 - m = 1 - (-1.05) = 2.05$$

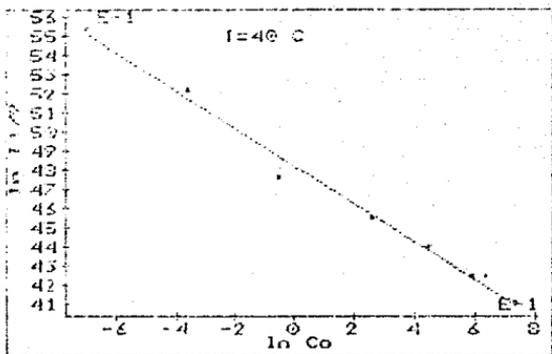
La tabla III.1 muestra los resultados de los tres métodos de manera explícita.



gráfica III.1



gráfica III.2



gráfica III.3

TABLA III.1

C_0 ($\frac{\text{mol}}{\text{litro}}$)	$\ln C_0$	r_0 ($\frac{\text{mol}}{\text{Tmin}}$)	$\ln r_0$	$\tau_{1/2}$ (min)	$\ln \tau_{1/2}$	k ($\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}}$)
0.496	- 0.7011	1.653×10^{-3}	- 6.4051	254.12	5.5378	7.87×10^{-3}
0.701	- 0.3552	3.518×10^{-3}	- 5.6498	185.44	5.2227	7.19×10^{-3}
0.950	- 0.0513	7.108×10^{-3}	- 4.9465	117.60	4.7673	7.82×10^{-3}
1.295	0.2585	13.911×10^{-3}	- 4.2750	95.60	4.5602	8.36×10^{-3}
1.560	0.4446	19.865×10^{-3}	- 3.9189	81.40	4.3993	8.19×10^{-3}
1.802	0.5889	26.044×10^{-3}	- 3.6479	70.20	4.2513	8.14×10^{-3}
2.080	0.7323	34.68×10^{-3}	- 3.3615	61.27	4.1153	8.16×10^{-3}

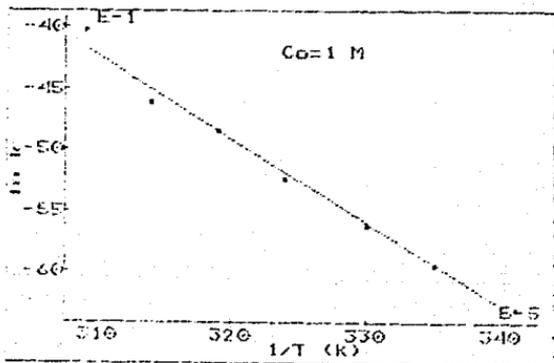
III.2.2 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN Y SU VARIACION CON RESPECTO A LA TEMPERATURA.

De acuerdo a la ecuación (1.34), con $n=2$, cuya gráfica se muestra en la figura 1.3. Ajustando los datos experimentales, por el método de los mínimos cuadrados, a la expresión lineal (1.34), es fácil identificar a la pendiente de dicha expresión con la constante de velocidad de reacción. (Ver apéndice 1). Los resultados son resumidos en la tabla III.2.

III.2.3 DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION.

En base a la ecuación (1.22), el ajuste de los datos experimentales a la relación lineal, por el método de los mínimos cuadrados, arroja los siguientes resultados:

Pendiente = $E_a/R = 6860$ ($^{\circ}K$) $E_a = 13,720.3$ cal/mol
 $\ln A = 17.03$ $A = 2.489 \times 10^7$
Coef. de correlación = 0.995



III.2.3 determinación de la Energía de activación.

TABLA III.2

T (°K)	k ($\frac{l}{mol \cdot min}$)	1/T (°K ⁻¹)	ln k
293.	1.82x10 ⁻³	3.41x10 ⁻³	- 6.30
298.	2.60x10 ⁻³	3.35x10 ⁻³	- 5.95
303.	3.6x10 ⁻³	3.30x10 ⁻³	- 5.62
308.	5.23x10 ⁻³	3.24x10 ⁻³	- 5.25
313.	7.82x10 ⁻³	3.19x10 ⁻³	- 4.85
318.	9.8x10 ⁻³	3.14x10 ⁻³	- 4.62
323.	17.71x10 ⁻³	3.09x10 ⁻³	- 4.03

III.2.4 COMPARACION DE RESULTADOS.

Parámetro Cinético	Valor obtenido experimentalmente	Valor exp. de bibliografía. {23}
ENERGIA DE ACTIVACION (cal/mol)	13,720.3	14,200
ORDEN DE LA REACCION	2	2
CONSTANTE DE VELOCIDAD 25 °C (l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)	2.60x10 ⁻³	2.26x10 ⁻³
FACTOR PREEXPOSICIONAL	2.489x10 ⁷	5.73x10 ⁶

III.3 RESULTADOS DE LA HIDROLISIS DEL ACETATO DE ETILO.

III.3.1 DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION.

Utilizando la misma metodología descrita en III.2.1, es posible encontrar

los siguientes resultados:

a) Método gráfico: Al graficar el inverso de la concentración de hidróxido de sodio vs tiempo, gráfica III.4, es evidente la relación lineal entre estas variables; por lo cual se reconoce que los datos experimentales se ajustan a un orden de velocidad de reacción igual a 2.

b) Método de las velocidades iniciales: Con base en la ecuación (I.62), la gráfica de $\ln r_0$ vs $\ln C_0$, gráfica III.5, muestra la relación lineal predicha. De la gráfica III.5 el valor del orden de reacción es 2.15, con un grado de correlación igual a 0.996.

c) Método de la vida media: La ecuación (I.66), muestra la representación que debe de hacerse de los datos experimentales, para construir una gráfica $\ln \tau_{1/2}$ vs $\ln C_0$, gráfica III.6, la cual muestra consistencia con los resultados obtenidos anteriormente.

De la grafica III.6:

$$m = 1 - n$$

donde m = la pendiente de la recta, despejando n :

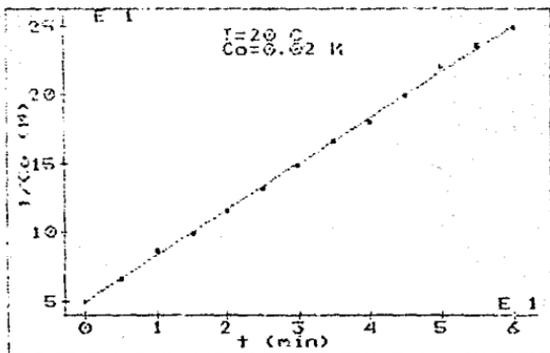
$$n = 1 - m = 1 - (-0.9469) = 1.9469$$

con un grado de correlación de 0.998.

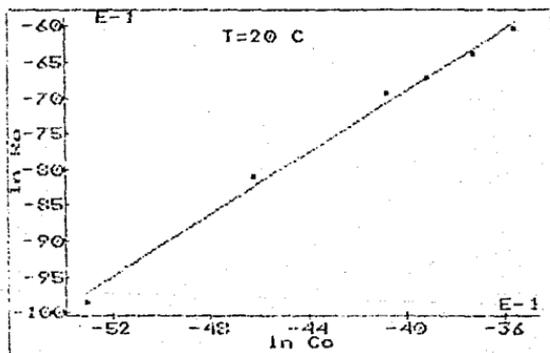
La tabla III.3, muestra los resultados de los tres métodos de manera explícita.

TABLA III.3

C_0 (M)	$\ln C_0$	r_0 ($\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{min}}$)	$\ln r_0$	$\tau_{1/2}$ (min)	$\ln \tau_{1/2}$	k ($\frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$)
0.00496	- 5.306	7.91×10^{-5}	- 9.844	57.23	4.047	3.47
0.00985	- 4.620	3.05×10^{-4}	- 8.095	30.20	3.408	3.30
0.0170	- 4.074	9.70×10^{-4}	- 6.938	20.80	3.035	3.64
0.0201	- 3.907	1.22×10^{-3}	- 6.709	14.90	2.701	3.33
0.0241	- 3.725	1.70×10^{-3}	- 6.377	13.10	2.573	3.16
0.0285	- 3.558	2.36×10^{-3}	- 6.049	10.20	2.322	3.25



gráfica III.4



gráfica III.5

III.3.2 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN Y SU VARIACION CON RESPECTO A LA TEMPERATURA.

En terminos de la ecuación (I.34), con $n=2$, cuya gráfica es mostrada en la figura I.3. El ajuste de los datos experimentales, por el método de los mínimos cuadrados, a la expresión lineal (I.34) da como resultado la constante de velocidad de reacción. (Ver apéndice II). Los resultados son resumidos en la tabla III.4.

III.3.3 DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION.

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación (I.22), por el método de los mínimos cuadrados, proporciona los siguientes resultados:

$$\text{Pendiente} = -\frac{E}{R} = 4938.7 \text{ (}^{\circ}\text{K)}$$

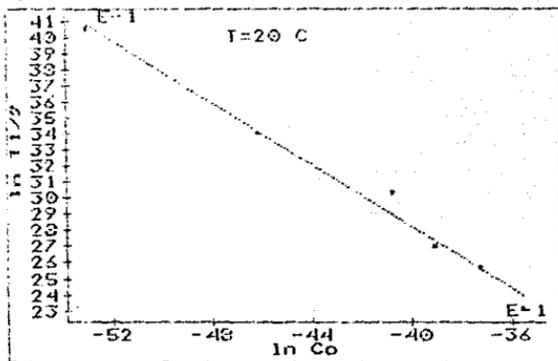
Energía de activación = 9877.42 cal/mol

Grado de correlación = 0.984

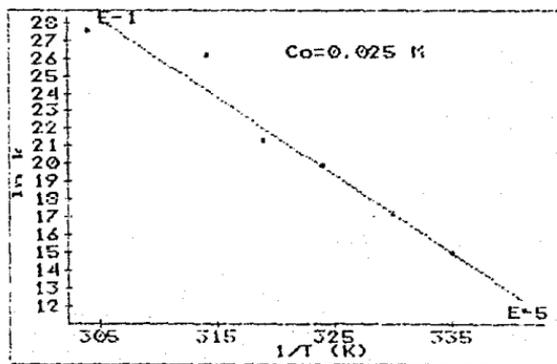
$\ln A = 6.342$ por tanto $A = 1.25 \times 10^7$

TABLA III.4

T (°K)	k ($\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}}$)	1/T (°K ⁻¹)	ln k
293	3.26	3.41×10^{-3}	1.181
298	4.48	3.35×10^{-3}	1.499
303	5.62	3.30×10^{-3}	1.726
308	7.35	3.24×10^{-3}	1.994
313	8.43	3.19×10^{-3}	2.131
318	13.76	3.14×10^{-3}	2.621
323	15.21	3.04×10^{-3}	2.754



gráfica III.6



III.3.3 Determinación de la Energía de activación

III.3.4 COMPARACION DE RESULTADOS.

Parámetro cinético	Valor experimental obtenido.	Valor experimental de bibliografía. {22}
ENERGÍA DE ACTIVACION (Cal/mol)	9877.42	11560.
ORDEN DE LA REACCION	2	2
CONSTANTE DE VELOCIDAD 25 °C (l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)	4.48	4.8
FACTOR PREEXPOSICIONAL	1.25 x 10 ⁷	-----

III.4 RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD ENZIMÁTICA DE LA AMILASA.

La gráfica de la concentración de sustrato en función del tiempo, según el límite $r=r_0$ cuando $t=0$, nos proporciona los datos necesarios para encontrar los parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten en la forma de Lineweaver-Burk, ecuación 1.61. (Para ver las gráficas ir al apéndice 3)

Los datos condensados son agrupados en la tabla III.5.

TABLA III.5

[S] ₀ (g/l)	r ₀ (g/l·min)	S ₀ ⁻¹ (l/g)	r ₀ ⁻¹ (l·min/g)
1	0.0196	1	51.0
2	0.0700	0.5	14.3
3	0.0970	0.33	10.3
4	0.1210	0.25	8.2
5	0.1600	0.20	6.2

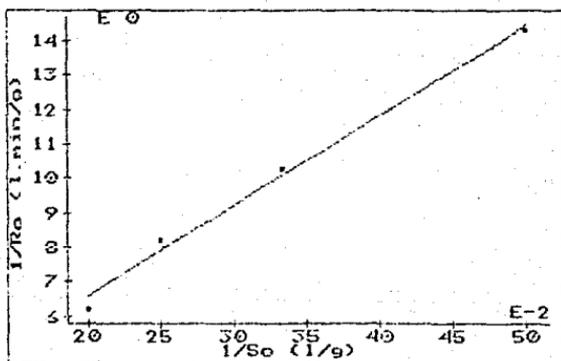
La siguiente gráfica muestra los valores de las variables de la ecuación (1.61) de la cual se pueden extraer los siguientes valores:

$$\text{Pendiente} = 26.23 = Km/(r_o)_{m\acute{a}x}$$

$$\text{Intersección} = (r_o)_{m\acute{a}x} = 1.3356$$

$$Km = 35 \text{ g/l}$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 0.996$$



CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS.

Este capítulo es dedicado a la discusión de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo y se confrontarán con los datos reportados en la bibliografía. El análisis de dichos resultados serán la base de la formulación de conclusiones.

4.1 SAPONIFICACION DE LA ACETAMIDA.

La comparación de resultados obtenidos y los reportados en la bibliografía, sección III.2.4, reflejan que el sistema es fácilmente reproducible, desde el punto de vista de la Cinética Química, lo cual es deseable para propósitos de enseñanza.

En la Energía de activación hubo una diferencia de 3.38 %, que puede considerarse bastante aceptable. Respecto al orden de reacción, los tres métodos utilizados para obtenerlo son consistentes y acordes con el resultado reportado en la bibliografía. La constante de velocidad a 25 °C obtenida es 2.6×10^{-3} , mientras que la reportada es de 2.26×10^{-3} , en consecuencia la discrepancia es de aproximadamente 13 %, un valor aceptable para los propósitos de este trabajo.

El tiempo necesario para que transcurra la reacción, hasta el punto de equilibrio, oscila entre 3.5 a 4 horas para el intervalo de concentraciones utilizada (ver apéndice I), tiempo de una sesión de laboratorio; pero podría reducirse el tiempo de reacción modificando la concentración inicial de los reactivos.

4.2 HIDROLISIS BASICA DEL ACETATO DE ETILO.

La Energía de activación obtenida, comparada con la reportada en la literatura, tiene una discrepancia de 14.5 %, la cual es aceptable para los fines que se persiguen. El orden de reacción es claramente ajustable a una expresión de velocidad de segundo orden, que es confirmado por el dato encontrado en la bibliografía. La constante de velocidad a 25°C obtenida, difiere en 6.6 % de la reportada en la literatura.

El tiempo necesario de una sesión experimental oscila entre 60 y 90 minutos para el intervalo de concentración considerado (ver apéndice 2), el cual representa la mitad del tiempo de un laboratorio de Físicoquímica.

4.3 ACTIVIDAD ENZIMATICA DE LA AMILASA

Existe en la literatura, muy frecuente publicación de los parámetros que caracterizan la actividad enzimática; pero hay que tener cuidado con las condiciones específicas bajo las cuales se obtuvieron esos datos; porque es común la variación de estos parámetros por influencia de diversos factores tales como la pureza de la enzima, su naturaleza, temperatura, concentración de algún ión o compuesto específico etc. etc. De ahí la importancia de la disponibilidad de métodos que puedan medir la actividad enzimática y la adecuada aplicación de estos en el control de calidad. Específicamente, para las condiciones de operación de este trabajo no se encontraron parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten, por lo cual no se puede hacer la confrontación respectiva.

4.1 DISCUSION GENERAL

La confrontación de datos de las reacciones orgánicas, permite reconocer los rasgos característicos de estas: Reproducibilidad, simplicidad y brevedad. La primera es necesaria, porque debe infundirse al alumno la sensación de con-

fianza en los resultados que obtiene, esto es logrado utilizando metodos analiticos sensibles. Los metodos experimentales que aqui se han aplicado a pesar de ser, operativamente, muy sencillos; son lo suficientemente cuantitativos que permiten la mayor precision posible; sin embargo, no deja de advertirse que metodos mas sofisticados son posibles de utilizarse; pero las condiciones regulares de los laboratorios no satisfacen los requerimientos de aparatos e instalaciones, propios de estos metodos, con el objetivo expreso de la enseñanza. Precisamente, los metodos aqui utilizados muestran que son adecuados para los propositos que se persiguen. Por otra parte, la ventaja de los metodos quimicos sobre los metodos fisicos, es que ofrecen valores de concentracion directamente mientras que los metodos fisicos lo hacen indirectamente en terminos de parametros experimentales, que guardan una relacion con la concentracion que no es necesariamente lineal.

La simplicidad en la expresion de velocidad, asi como en el procedimiento experimental, debe ser un requisito primordial, debido a que el alumno se enfrenta por primera vez a un problema en donde algunas propiedades del sistema varian con respecto al tiempo. Finalmente, las limitaciones de tiempo, en las sesiones de laboratorio, impone restricciones respecto al tipo de reaccion a estudiar y en este sentido las que aqui se proponen estan en estupenda concordancia con tal limitacion. Es posible proponer otra metodologia en base al concepto del tiempo de vida fraccionario; pero es mas ilustrativa la observacion de una reaccion completa, cuando menos la primera vez, en principio por la naturaleza misma de los datos y en seguida porque verifica, directamente, que la condicion limite en la evolucion de una reaccion es, indefectiblemente el estado de equilibrio. El concepto de tiempo de vida fraccionaria puede aplicarse a los datos colectados en la manera como ya se expuso en I.5.2 d).

La importancia creciente de la biotecnologia es el mejor argumento para convencer al alumnado de la conveniencia por el estudio de las reacciones cataliticas inducidas por enzimas. La deteminacion de los factores cataliticos en reacciones enzimaticas no es una tarea facil; pero bajo las simplificaciones utilizadas en la ecuacion de Michaelis-Menten, resulta experimentalmente accesible para un curso regular de cinetica quimica.

CONCLUSIONES

En general, se puede concluir que la presente tesis cumple con su propósito, que consiste en el desarrollo de las bases de la cinética química para el trabajo en el laboratorio de Físicoquímica y de Ingeniería (LEM). Además, los métodos aquí utilizados son congruentes con las condiciones regulares de un laboratorio orientado a la enseñanza, prueba de ello es la pequeña diferencia entre los datos aquí reportados y los extraídos de la bibliografía. Así que puede concluirse que los métodos analíticos aquí utilizados son los convenientes para los propósitos expuestos y que su valor práctico es altamente descabido.

Es necesario destacar el tipo de requisitos que cumplen las reacciones aquí propuestas, para que éstas puedan incorporarse a un curso regular de cinética química experimental:

Reproducibilidad

Simplicidad

Brevedad

El presente trabajo puede ser tomado como base para un estudio más profundo y detallado de las reacciones particulares, utilizando técnicas avanzadas de análisis, con propósitos de investigación de los mecanismos de reacción, objetivo que está fuera del alcance del presente.

Los datos colectados aquí y expuestos en los apéndices pueden ser utilizados como material bibliográfico para cálculos de diseño de reactores en la materia de Ingeniería correspondiente. De la misma manera, pueden ser utilizados en una clase regular de Cinética Química, dejando una sensación de relación directa de los conceptos vertidos en teoría con observaciones hechas en el laboratorio.

APENDICE 1

Saponificación de la Acetamida

$$T = 40^{\circ}\text{C}$$

$$C_i = 0.5 \text{ M}$$

1 ml de muestra agregada a 5 ml de HCl 0.987 N

$$C_{\text{NaOH}}^{\text{titulante}} = 0.0972 \text{ N}$$

$$m = k = 7.87 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 2.015 \quad C_0 = 0.496 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.999$$

$$t_{1/2} = 254.12 \text{ min.}$$

t(min)	ml NaOH	C	1/C
15	5.3	0.471	2.119
30	5.6	0.442	2.258
45	5.8	0.423	2.362
60	6.0	0.403	2.476
75	6.3	0.374	2.669
90	6.4	0.364	2.740
105	6.5	0.355	2.815
120	6.65	0.340	2.935
135	6.8	0.326	3.067
150	6.9	0.316	3.161
165	7.05	0.301	3.314
180	7.15	0.292	3.424
195	7.3	0.277	3.604
210	7.4	0.267	3.735
225	7.45	0.262	3.804
240	7.5	0.258	3.875
255	7.6	0.248	4.027
270	7.7	0.238	4.191
285	7.75	0.233	4.369
300	7.8	0.228	4.369

Saponificación de la Acetamida

$$C_i = 0.75 \text{ M}$$

1 ml de muestra agregada a 10 ml de HCl 0.0987 N

$$C_{\text{NaOH}} \text{ titulante} = 0.0971$$

$$m = k = 7.19 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_o} = 1.426 \quad C_o = 0.701 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.943$$

$$t_{1/2} = 185.44 \text{ min.}$$

t(min)	ml NaOH	C	1/C
15	3.6	0.638	1.567
30	3.9	0.609	1.641
45	4.2	0.580	1.724
60	4.5	0.550	1.815
75	4.8	0.521	1.916
90	5.1	0.492	2.029
105	5.4	0.463	2.156
120	5.7	0.434	2.300
135	6.0	0.405	2.465
150	6.2	0.386	2.589
165	6.4	0.366	2.725
180	6.5	0.357	2.799
195	6.7	0.337	2.960
210	6.8	0.328	3.048
225	6.9	0.318	3.140
240	7.0	0.308	3.239
255	7.1	0.299	3.344
270	7.2	0.289	3.456
285	7.3	0.279	3.576
300	7.4	0.269	3.704

Saponificación de la Acetamida

$$T = 40^{\circ}\text{C}$$

$$C_i = 1 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaOH}} \text{ titulante} = 0.0946 \text{ N}$$

$$m = k = 7.82 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_o} = 1.045 \quad C_o = 0.950 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.996$$

$$t_{1/2} = 117.6 \text{ min.}$$

t(min)	ml NaOH	C	1/C
15	1.2	0.871	1.147
30	2.1	0.809	1.235
45	2.9	0.733	1.363
60	3.4	0.686	1.456
75	4.3	0.601	1.663
90	4.65	0.568	1.760
105	5.1	0.525	1.902
120	5.5	0.487	2.050
135	5.7	0.468	2.133
150	5.95	0.445	2.246
165	6.2	0.421	2.372
180	6.4	0.402	2.484
195	6.55	0.388	2.574
210	6.75	0.369	2.706
225	6.85	0.359	2.777
240	6.9	0.355	2.814

Saponificación de la Acetamida

$$C_i = 1.25 \text{ M}$$

$$T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

1 ml de muestra agregada a 13 ml de HCl de 0.0987 N

$$\text{CNaOH titulante} = 0.0967 \text{ N}$$

$$m = k = 8.36 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_o} = 0.771 \quad C_o = 1.295 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.997$$

$$t_{1/2} = 95.6 \text{ min.}$$

t (min)	ml NaOH	C	1/C
15	2.0	0.973	0.917
30	3.2	0.867	1.027
45	4.3	0.780	1.153
60	5.2	0.722	1.282
75	5.8	0.664	1.384
90	6.4	0.665	1.505
105	6.9	0.615	1.623
120	7.4	0.567	1.762
135	7.8	0.528	1.891
150	8.2	0.490	2.040
165	8.5	0.461	2.168
180	8.7	0.441	2.263
195	9.0	0.412	2.423
210	9.2	0.393	2.542
225	9.4	0.374	2.673
240	9.55	0.359	2.781
255	9.7	0.345	2.898
270	9.85	0.330	3.025
285	10.0	0.316	3.164
300	10.1	0.306	3.264

Saponificación de la Acetamida

$$C_i = 1.5 \text{ M} \quad T = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Alicuota 1 ml agregada a 15 ml de HCl 0.0987 N

$$C_{\text{NaOH}} = 0.0964 \text{ N (titulante)}$$

$$m = k = 8.19 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_o} = 0.638 \quad C_o = 1.56 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.998$$

$$t_{1/2} = 81.4 \text{ min.}$$

t (min)	ml NaOH	c	1/c
15	2.2	1.267	0.788
30	3.4	1.152	0.867
45	4.5	1.046	0.955
60	6.3	0.872	1.145
75	7.1	0.795	1.256
90	7.8	0.728	1.373
105	8.4	0.670	1.492
120	9.0	0.612	1.6329
135	9.4	0.572	1.742
150	9.8	0.535	1.868
165	10.2	0.496	2.013
180	10.5	0.467	2.137
195	10.8	0.438	2.278
210	11.0	0.419	2.383
225	11.15	0.405	2.468
240	11.3	0.390	2.559
255	11.5	0.371	2.692
270	11.7	0.352	2.839
285	11.9	0.332	3.004
300	12.0	0.323	3.094

Saponificación de la Acetamida

$C_i = 1.75$ molar

$T = 40$ °C

1 ml de muestra agregada a 20 ml de HCl 0.0987 N

CNaOH titulante = 0.0964 N

$m = k = 8.14 \times 10^{-3}$ mol⁻¹ l min⁻¹

$\frac{1}{C_o} = 0.555$ $C_o = 1.8$ M

Correlación = 0.999

$t_{1/2} = 70.2$ min.

t (min)	ml NaOH	C	1/C
15	5.5	1.444	0.692
30	7.9	1.214	0.832
45	9.3	1.079	0.926
60	10.6	0.954	1.047
75	11.5	0.867	1.152
90	12.3	0.790	1.264
105	13.0	0.723	1.382
120	13.75	0.651	1.535
135	14.2	0.607	1.644
150	14.7	0.559	1.786
165	15.1	0.521	1.917
180	15.4	0.492	2.030
195	15.7	0.463	2.156
210	15.9	0.444	2.250
225	16.1	0.425	2.351
240	16.35	0.401	2.492
255	16.5	0.377	2.651
270	16.8	0.357	2.794
285	16.9	0.348	2.871
300	17.05	0.333	2.995

Saponificación de la Acetamida

$C_i = 2.00 \text{ M}$

$T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

1 ml de muestra agregada a 20 ml de HCl 0.0987 N

CNaOH titulante = 0.0962 N

$m = k = 8.16 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$

$t_{1/2} = 61.27 \text{ min.}$

Correlación = 0.998

$\frac{1}{C_o} = 0.481$

$C_o = 2.08 \text{ M}$

t (min)	ml NaOH	C	1/C
15	3.8	1.608	0.621
30	6.3	1.368	0.730
45	8.5	1.157	0.864
60	9.95	1.017	0.982
75	11.1	0.907	1.102
90	12.0	0.820	1.218
105	12.8	0.743	1.344
120	13.4	0.686	1.457
135	13.9	0.638	1.566
150	14.45	0.585	1.708
165	14.8	0.551	1.812
180	15.1	0.522	1.912
195	15.4	0.494	2.024
210	15.7	0.465	2.149
225	15.95	0.441	2.266
240	16.2	0.417	2.397
255	16.45	0.393	2.543
270	16.7	0.369	2.709
285	16.9	0.349	2.887
300	17.0	0.340	2.938

Saponificación de la Acetumida

$$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$C_1 = 1 \text{ M}$$

1 ml. de alícuota agregado a 10 ml. de HCl.

$$C_{\text{NaOH titulante}} = 0.0954 \text{ N}$$

Tiempo t (min)	Volúmen de titulante (ml)	Concentración C (M)	1/C
15	0.3	0.979	1.021
30	0.5	0.960	1.041
45	0.75	0.936	1.067
60	0.9	0.922	1.084
75	1.0	0.912	1.095
90	1.2	0.893	1.119
105	1.6	0.855	1.169
120	1.9	0.826	1.209
135	2.15	0.802	1.247
150	2.2	0.794	1.259
165	2.4	0.779	1.283
180	2.5	0.765	1.307
195	2.8	0.740	1.349
210	2.95	0.726	1.376
225	3.0	0.715	1.397
240	3.1	0.712	1.403

$$m = k = 1.82 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$1/C_0 = 0.979 \quad C_0 = 1.02 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.995$$

Saponificación de la Acetamida.

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

Alicuota 1 ml agregado a 10 ml de HCl 0.1008 N

CNaOH titulante = 0.0954 N

t (min)	ml NaOH	C	1/C
15	0.5	0.960	1.040
30	1.0	0.912	1.095
45	1.2	0.893	1.119
60	1.45	0.868	1.152
75	1.6	0.843	1.169
90	2.0	0.813	1.220
105	2.3	0.788	1.268
120	2.6	0.764	1.307
135	2.7	0.745	1.342
150	2.8	0.740	1.349
165	3.2	0.705	1.416
180	3.5	0.666	1.500
195	3.6	0.656	1.523
210	3.75	0.651	1.533
225	3.85	0.640	1.560
240	4.1	0.607	1.645

$$m = k = 2.60 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{c_0} = 0.995$$

$$C_0 = 1.004 \text{ M}$$

Correlación = 0.995

Saponificación de Acetamida.

$$T = 30^{\circ} C$$

Alicuota 1 ml agregado a 10 ml de HCl 0.1008 N

CNaOH titulante = 0.0951 N

t (min)	ml NaOH	CNaOH	/CNaOH
15	0.65	0.946	1.056
30	1.3	0.884	1.130
45	1.55	0.860	1.161
60	2.0	0.817	1.222
75	2.2	0.798	1.251
90	2.65	0.755	1.322
105	3.1	0.713	1.402
120	3.3	0.694	1.440
135	3.6	0.655	1.502
150	3.8	0.646	1.546
165	4.0	0.627	1.593
180	4.4	0.589	1.696
195	4.5	0.580	1.723
210	4.6	0.570	1.752
225	4.7	0.561	1.782
240	5.	0.532	1.877

$$m = k = 3.6044 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 1.006375 \quad C_0 = 0.9936654 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.997$$

Saponificación de la Acetamida.

$$T = 35^{\circ} C$$

Alicuota 1 ml agregado a 10 ml de HCl 0.1008 N

CNaOH titulante = 0.0949 N

t (min)	ml NaOH	CNaOH	$1/CNaOH$
15	0.9	0.922	1.084
30	1.5	0.865	1.155
45	2.1	0.808	1.236
60	2.65	0.756	1.321
75	3.3	0.694	1.439
90	3.5	0.675	1.479
105	3.9	0.637	1.567
120	4.2	0.609	1.640
135	4.35	0.595	1.680
150	4.75	0.557	1.794
165	4.9	0.542	1.845
180	5.3	0.505	1.980
195	5.5	0.486	2.057
210	5.6	0.476	2.098
225	5.8	0.457	2.185
240	5.95	0.443	2.255

$$m = k = 5.23 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 1.008 \quad C_0 = 0.991 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.998$$

Saponificación de la Acetamida.

$$T = 40^{\circ} C$$

Alicuota 1 ml agregado a 10 ml de HCl 0.1008 N

CNaOH titulante = 0.0946 N

t (min)	ml NaOH	C	1/C
15	1.2	0.871	1.147
30	2.1	0.809	1.235
45	2.9	0.733	1.363
60	3.4	0.686	1.456
75	4.3	0.601	1.663
90	4.65	0.568	1.760
105	5.1	0.525	1.902
120	5.5	0.487	2.050
135	5.7	0.468	2.133
150	5.95	0.445	2.246
165	6.2	0.421	2.372
180	6.4	0.402	2.484
195	6.55	0.388	2.574
210	6.75	0.369	2.706
225	6.85	0.359	2.777
240	6.9	0.355	2.814

$$m = k = 7.82 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 1.045 \quad C_0 = 0.950 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.996$$

Saponificación de la Acetamida.

$$T = 45^{\circ} C$$

Alicuota 1 ml agregado a 10 ml de HCl 0.1008 N

CNaOH titulante = 0.0942 N

t (min)	ml NaOH	CNaOH	1/CNaOH
15	1.6	0.857	1.166
30	2.7	0.753	1.326
45	3.6	0.668	1.495
60	4.3	0.602	1.658
75	4.9	0.546	1.838
90	5.4	0.508	1.965
105	5.7	0.471	2.122
120	6.0	0.442	2.258
135	6.3	0.414	2.412
150	6.6	0.386	2.588
165	6.75	0.372	2.687
180	6.95	0.353	2.832
195	7.1	0.339	2.948
210	7.3	0.320	3.121
225	7.4	0.310	3.216
240	7.6	0.292	3.423

$$m = k = 9.8 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 1.065 \quad C_0 = 0.938 \text{ mol/l}$$

$$\text{Correlación} = 0.999$$

Saponificación de la Acetamida.

$$T = 50^{\circ} C$$

Alicuota 1 ml agregado a 10 ml de HCl 0.1008 N

CNaOH titulante = 0.941 N

t (min)	ml NaOH	C	1/C
15	2.2	0.800	1.248
30	3.3	0.697	1.433
45	4.4	0.593	1.683
60	5.3	0.498	2.005
75	5.75	0.466	2.141
90	6.2	0.425	2.351
105	6.5	0.396	2.523
120	7.2	0.330	3.025
135	7.3	0.321	3.114
150	7.5	0.302	3.308
165	7.8	0.274	3.649
180	8.0	0.255	3.918
195	8.2	0.236	4.230
210	8.4	0.217	4.596
225	8.6	0.198	5.031
240	8.7	0.189	5.281

$$m = k = 17.7167 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 0.837125 \quad C_0 = 1.1945647 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.995$$

APENDICE 2

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

$$T = 20^{\circ} \text{ C} \quad C_i = 0.005 \text{ M}$$

5 ml de muestra añadidos a 3 ml de HCl 0.0102

$$(\text{NaOH titulante} = 0.00504 \text{ N})$$

Tiempo t (min)	Volumen titulante ml NaOH	Concentración C (10 ⁻³ M)	1/C
5	1.5	4.60	217.01
10	1.9	4.20	237.34
15	2.1	4.00	249.80
20	2.4	3.70	270.21
25	2.6	3.49	285.77
30	2.8	3.21	310.85
35	3.0	3.09	322.99
40	3.2	2.89	345.49
45	3.3	2.79	357.96
50	3.45	2.64	378.44
55	3.55	2.54	393.45
60	3.6	2.49	401.41

$$m = k = 3.47 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_o} = 201.41 \quad C_o = 0.00496 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.98$$

$$t_{1/2} = 57.23 \text{ min.}$$

ESTA TESIS NO DEBE
SAUR DE LA BIBLIOTECA

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

T = 20° C Ci = 0.01 M

5 ml de muestra agregados a 5 ml de HCl 0.0102 N.

(NaOH titulante = 0.00504 N.

t (min)	ml NaOH	$\frac{C}{10^{-3}M}$	1/C
0		10.00	100.00
5	1.6	8.58	116.45
10	2.8	7.37	135.54
15	3.5	6.67	149.88
20	4.2	5.96	167.60
25	4.7	5.46	183.06
30	5.1	5.05	197.65
35	5.6	4.55	219.52
40	5.9	4.25	235.13
45	6.15	4.00	249.95
50	6.5	3.69	270.65
55	6.7	3.44	290.15
60	6.8	3.34	298.90

m = k = 3.36 l/(mol·min)

$\frac{1}{C_0} = 101.4$ Co = 0.00985 M

Correlación = 0.998

t 1/2 = 30.2 min.

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

T = 20° C Ci = 0.015 M

3 ml de muestra añadidos a 5 ml de HCl 0.0102 N.

(NaOH titulante = 0.00504 N.

t (min)	ml. NaOH	C 10 ⁻³ M	1/C
0		15.00	66.66
5	3.0	11.96	83.61
10	4.2	9.97	100.28
15	5.0	8.63	115.83
20	5.6	7.62	131.07
25	6.1	6.79	147.21
30	6.5	6.12	163.30
35	6.8	5.62	177.89
40	7.1	5.11	195.33
45	7.35	4.70	212.72
50	7.7	4.11	242.99
55	7.9	3.70	264.50
60	8.1	3.44	290.19

m = k = 3.64 l/(mol·min)

$\frac{1}{C_0} = 58.72$ C₀ = 0.017 M

Correlación = 0.994

t 1/2 = 20.8 min.

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

$$T = 20^{\circ} \text{ C} \quad C_i = 0.02 \text{ M}$$

5 ml de muestra añadidos a 10 ml de HCl 0.0102 N.

$$(\text{NaOH titulante} = 0.00502 \text{ N.})$$

t (min)	ml NaOH	C 10^{-3}M	1/C
0		20.00	50.00
5	5.35	15.02	66.53
10	8.7	11.66	85.72
15	10.3	10.05	99.41
20	11.7	8.65	115.60
25	12.8	7.54	132.47
30	13.6	6.74	148.24
35	14.3	6.04	165.48
40	14.8	5.54	180.47
45	15.3	5.03	198.46
50	15.7	4.53	220.41
55	16.1	4.23	236.09
60	16.3	4.03	247.84

$$m = k = 3.33 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{min})$$

$$\frac{1}{C_0} = 49.64 \quad C_0 = 0.0201 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.999$$

$$t_{1/2} = 14.9 \text{ min.}$$

Hidrólisis del Acetato de Etilo.

T = 20° C Ci = 0.025 M

3 ml de alicuota en 10 ml de HCl 0.0107

NaOH titulante = 0.0099 N.

t (min)	ml NaOH	$\frac{C}{10^{-3}}$	1/C
5	5.4	18.44	54.23
10	6.8	13.45	74.33
15	7.55	11.00	90.88
20	8.0	9.53	104.89
25	8.4	8.22	121.55
30	8.7	7.24	137.99
35	8.9	6.59	151.66
40	9.1	5.94	168.35
45	9.2	5.61	178.14
50	9.4	4.96	201.61
55	9.5	4.63	215.82
60	9.6	4.30	232.19

$$m = k = 3.16 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$\frac{1}{C_0} = 41.45 \quad C_0 = 0.0241 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.999$$

$$t_{1/2} = 13.1 \text{ min.}$$

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

T = 20° C Ci = 0.03 M.

5 ml de muestra añadidos a 10 ml de HCl 0.0102 N

(NaOH titulante = 0.00502 N.

t (min)	ml NaOH	C 10 ⁻³ M	1/C
0		30.00	33.33
5	0.35	20.04	49.87
10	6.7	13.67	73.13
15	8.3	12.06	82.87
20	9.9	10.46	95.59
25	11.9	8.45	118.30
30	12.8	7.54	132.47
35	13.6	6.74	148.24
40	14.3	6.04	165.48
45	14.8	5.54	180.50
50	15.3	5.03	198.45
55	15.7	4.63	215.64
60	16.0	4.33	230.62

m = k = 3.25 l/(mol·min)

$\frac{1}{C_0} = 35.01$ Co = 0.0285 M

Correlación = 0.999

t 1/2 = 10.2 min.

Hidrólisis del Acetato de Etilo.

$T = 20^{\circ} \text{ C}$

$C_i = 0.025 \text{ M}$

3 ml de alicuota en 10 ml de HCl 0.0107 N

$C_{\text{NaOH}} \text{ titulante} = 0.0098 \text{ N}$

tiempo t (min)	Volumen Titulante ml NaOH	Concentración C (M) 10^{-3} M	$\frac{1}{C}$ ($\text{mol}^{-1} \text{ l}$)
5	5.4	18.44	54.23
10	7.0	12.8	78.12
15	7.8	10.08	98.16
20	8.1	9.20	108.61
25	8.5	7.90	126.58
30	8.7	7.24	137.99
35	9.0	6.26	159.57
40	9.1	5.94	168.35
45	9.2	5.61	178.14
50	9.5	4.63	215.82
55	9.55	4.47	223.71
60	9.6	4.30	232.19

$m = k = 3.26 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$

$\frac{1}{C_0} = 40.48 \quad C_0 = 0.0246 \text{ M}$

Correlación = 0.995

Hidrólisis del Acetato de Etilo.

$$T = 25^{\circ} \text{ C}$$

$$C_i = 0.025 \text{ M.}$$

3 ml de alicuota en 10 ml de HCl 0.0107 N

(NaOH titulante = 0.0097 N.

t (min)	ml NaOH	C $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	1/C
5	6.0	16.06	62.24
10	7.5	11.16	89.55
15	8.0	9.53	104.89
20	8.4	8.22	121.55
25	8.8	5.92	144.50
30	9.1	5.94	168.35
35	9.3	5.28	189.15
40	9.5	4.63	215.82
45	9.6	4.14	241.35
50	9.8	3.65	273.72
55	9.85	3.49	286.53
60	9.9	3.32	300.6

$$m = k = 4.48 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 37.49 \quad C_0 = 0.0266 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.997$$

Hidrólisis del Acetato de Etilo.

$$T = 30^{\circ} \text{ C}$$

$$C_i = 0.025 \text{ M}$$

3 ml de alicuota en 10 ml de HCl 0.0107 N

$$(\text{NaOH titulante} = 0.0095 \text{ N})$$

t (min)	ml NaOH	C 10^{-3} M	1/C
5	6.5	15.08	66.29
10	7.9	10.65	93.89
15	8.8	7.80	128.20
20	9.2	6.84	146.19
25	9.4	5.90	169.49
30	9.6	5.26	189.87
35	9.8	4.63	215.82
40	9.9	3.68	271.49
45	10.0	3.36	297.02
50	10.1	3.03	327.87
55	10.2	2.89	345.82
60	10.25	2.73	365.85

$$m = k = 5.62 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 35.27 \quad C_0 = 0.028 \text{ M}$$

$$\text{Correlación} = 0.995$$

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

T = 35° C Ci = 0.025 M

3 ml de muestra añadidos a 10 ml de HCl

(NaOH titulante = 0.0094 N

t (min)	ml NaOH	$1 \times 10^{-3} \frac{C}{M}$	1/C
5	7.3	12.79	78.16
10	8.7	8.40	118.95
15	9.35	6.37	156.98
20	9.8	4.96	201.61
25	10.0	4.33	230.77
30	10.2	3.70	269.78
35	10.3	3.39	294.69
40	10.4	3.08	324.67
45	10.5	2.76	361.45
50	10.6	2.45	407.61
55	10.7	2.14	467.28
60	10.75	1.98	504.21

$$m = 7.35 = k$$

$$\frac{1}{C_0} = 44.18 \quad C_0 = 0.0226$$

$$\text{Correlación} = 0.997$$

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

$$T = 40^{\circ} \text{ C} \quad (\text{NaOH titulante} = 0.0093)$$

3 ml de muestra añadidos a 10 ml de HCl

$$C_i = 0.025 \text{ M}$$

t (min)	ml NaOH	$\frac{C}{10^{-3} \text{ M}}$	1/C
5	7.4	12.72	78.53
10	8.5	9.31	107.33
15	9.5	6.21	160.85
20	10.0	4.66	214.59
25	10.3	3.73	267.62
30	10.4	3.43	291.83
35	10.55	2.96	337.65
40	10.7	2.49	400.54
45	10.75	2.34	427.05
50	10.8	2.18	457.33
55	10.85	2.03	492.22
60	10.9	1.87	534.75

$$m = k = 8.43 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 39.49 \quad C_0 = 0.0253$$

$$\text{Correlación} = 0.996$$

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

$T = 45^{\circ} \text{ C}$ $C_i = 0.025 \text{ M}$

3 ml de muestra añadidos a 10 ml de HCl.

(NaOH titulante = 0.0093 N

t (min)	ml NaOH	$10^{-3} \frac{C}{M}$	1/C
5	8.8	8.38	119.23
10	9.7	5.39	178.89
15	10.3	3.73	267.61
20	10.5	3.11	320.86
25	10.65	2.65	377.13
30	10.8	2.34	457.31
35	10.9	1.87	532.87
40	10.95	1.72	580.85
45	11.0	1.56	638.32
50	11.1	1.25	795.73
55	11.15	1.12	907.77
60	11.15	1.12	907.77

$m = k = 13.76 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$

$\frac{1}{C_0} = 43.4$ $C_0 = 0.023$

Correlación = 0.989

Hidrólisis básica del Acetato de Etilo.

T = 50° C Ci = 0.025 M

3 ml de muestra añadidos a 10 ml de HCl 0.0107 N

(NaOH titulante = 0.0093 N

t (min)	ml NaOH	$10^{-3} \frac{C}{M}$	1/C
5	9.3	8.07	146.27
10	10.0	4.66	214.28
15	10.4	3.42	291.82
20	10.6	2.80	356.29
25	10.7	2.49	400.53
30	10.8	2.18	457.31
35	10.9	1.87	532.85
40	10.95	1.72	580.83
45	11.1	1.25	795.73
50	11.15	1.10	907.71
55	11.2	0.94	1 056.33
60	11.2	0.94	1 056.33

$$m = k = 15.71 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$\frac{1}{C_0} = 36.54 \quad C_0 = 0.0273$$

$$\text{Correlación} = 0.987$$

APENDICE 3

Actividad enzimática de la amilasa.

t (min)	[S] ₀ (g/l)			
0	2	3	4	5
5	1.75	2.25	3.4	4.75
10	1.30	1.9	2.9	3.5
15	0.9	1.25	2.2	2.5
20	0.6	0.8	1.5	1.5
25	0.2	0.5	1.0	1.0
30	0.0	0.3	0.4	0.5
r _e	0.07	0.097	0.121	0.16
Coef. de correlación	0.996	0.93	0.99	0.96

BIBLIOGRAFIA.

1r Bray, H. Goffrey.

KINETICS AND THERMODYNAMICS IN BIOCHEMISTRY

2a. edición, Academic Press, New York U.S.A., (1966).

2r Flaschka, H. A.

QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA Vol. II

Tr. Antonio Heróles G., 1a. edición, Continental, Barcelona, (1973).

3r Gutfreund, H.

AN INTRODUCTION TO THE STUDY OF ENZYMES.

1a. edición, Blackwell, Oxford, (1967).

4r Laidler, K. J.

CINETICA DE REACCIONES

Tr. Fernando Gómez H., 2a. edición, Alhambra, Madrid, España, (1971).

5r Lehninger, Albert.

BIOQUIMICA

Tr. Jorge Bozal, 2a. edición, Omega, Barcelona, España, (1978).

6r March, Jerry

ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY REACTION AND STRUCTURE.

1a. edición, McGraw-Hill, New York, U.S.A., (1968).

7r Segel, I.

BIOCHEMICAL CALCULATIONS.

2a. edición, J. Wiley, New York, U.S.A., (1976).

8r Skoog, Douglas A.

ANALISIS INSTRUMENTAL

Tr. Vicente Agut Armer, Interamericana, México, (1975).

9. Tietz, Norbert W.

QUIMICA CLINICA MODERNA

1a. edición, Interamericana, México, (1972).

10. Guerasimov, YA. et. al.

CURSO DE QUIMICA FISICA

Tr. Salvador González Marín, MIR, Moscú, U.R.S.S., Vol. II, Cap. I, (1977).

11. Wylie, C. Ray

MATEMATICAS SUPERIORES PARA INGENIERIA

Tr. J. Hernan Perez Castellanos y Salvador Alvarez Ballesteros

2a. edición de la 4a. en Inglés, McGraw-Hill and Co., U.S.A. (1980).

12. Atkins, P. W.

FISICOQUIMICA

Tr. J. L. Gázquez Mateos y Ma. Eugenia Costas.

Fondo Educativo Interamericano, México, (1985).

13. Chang, Raymond

FISICOQUIMICA CON APLICACIONES A SISTEMAS BIOLÓGICOS

1a. edición de la 2a. en Inglés, C.E.C.S.A., México, (1986).

14. Frost, A. A.; Pearson, R. G.

KINETICS AND MECHANISM

Wiley Int. Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, U.S.A., (1961).

15. Capellos, Christos and Bielski, Benon H. J.

KINETIC SYSTEMS

Robert E. Krieger Pub. Co., U.S.A. (1980).

16. Fogler, H. Scott

THE ELEMENTS OF CHEMICAL KINETICS AND REACTOR CALCULATIONS

Prentice-Hall, New Jersey, U.S.A., (1974).

17r Cleland,W. Wallace

"What limits the rate of an enzyme catalyzed reaction"

C. A.,83,2,(1975),24247 a.

18r Calvin,Floyd E.

"Apparatus for the enzymic treatment of the liquid substrates"

C. A.,83,(1975),26260 y

19r Darvey,Ivan G.

"Integrated Steady state rate equations and the determination of individual rate constants"

C. A.,83,(1975),74564 x.

20r Gindler,E. Melvin

"Determination of amylase"

C. A. 83,(1975),3696 f.

21r Potts,E.

"Hydrolysis of Ethyl Acetate"

J.A.C.S.,71,(1949).

22r Sundberg,D.C.;Carleson,T.E.

"Experiments in undergraduate reaction Engineering"

Chem. Eng. Educ.,11,3,118-,(1977).

23r Weller,S. W.

"Saponification of Acetamide in batch reactor"

Chem. Eng. Educ.,10,2,74-,(1976).

24r Whetzel,Lawrence C.

"Reagents and Methods for determining amylase concentrations"

C. A.,83,(1975),74679 p.

25. Davies, G. and Evans D. J.

"Influency of alkyl groups on reaction rates"

J. C. S. London, 339, (1940).

26. Tsujika, H. and Inoue, H.

"La velocidad de reacción de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo"

Bull. Chem. Soc, Japan, 39, 1837, (1966)

27. Willems, M and Bruylants, A.

"Estudio cinético de la hidrólisis de amidas alifáticas"

Bull. Soc. Chim. Belg., 60, 191, (1951).

28. Laidler, K. J. and Chen, David

"Influencia de la presión en la cinética de hidrólisis alcalina de ésteres y amidas"

Trans. Far. Soc., 54, 1026, (1958).