



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MANUAL DE LABORATORIO PARA
CINETICA QUIMICA Y CATALISIS (1717)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARISOL PASALAGUA PALACIOS



MEXICO, D. F.

1992

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.

ANTECEDENTES.

FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA Y CATÁLISIS.

METODOLOGÍA DE TRABAJO.

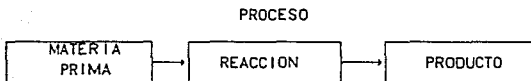
INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCION

El corazón de una empresa basada en un proceso químico es el reactor, pues un proceso químico está integrado por :



El éxito ó fracaso de la empresa está determinado por el diseño y operación del reactor, que a su vez requiere de un estudio cinético previo, el cual es la investigación en laboratorio de la rapidez con que ocurre una reacción, objeto de estudio de la cinética química.

En la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, al aprobarse y ponerse en práctica los actuales planes de estudio para la licenciatura en Ingeniería Química, surge la necesidad de un programa de prácticas para la materia Cinética Química y Catálisis, clave 1717. El presente trabajo pretende cubrir tal necesidad.

Este "Manual de laboratorio para Cinética Química y Catálisis (1717) ", en su capítulo "Fundamentos de cinética química y catálisis", incluye un resumen de los conceptos básicos del contenido temático de la asignatura así como los métodos más usuales para estudiar la cinética de una reacción y deducir las leyes empíricas de la cinética química.

En el capítulo "Metodología de trabajo", se presentan las aplicaciones a ejemplos específicos de reacciones, sus mecanismos y variables que afectan la rapidez de una reacción : temperatura, fuerza iónica, pH (catálisis ácido-base), catálisis (homogénea, heterogénea y enzimática). Así como ejemplos de adsorción y preparación de catalizadores heterogeneos.

Para preparar todas y cada una de las experiencias, se realizó la revisión bibliográfica necesaria, la información obtenida se analizó, posteriormente se probaron los experimentos seleccionados y adaptados a los requerimientos locales de reactivos, equipo y tiempo.

Se estudió la reproducibilidad de resultados los que se muestran en las tablas y gráficas del capítulo "Interpretación de resultados".

Espero que éste trabajo sea en el futuro una ayuda al alumno y un apoyo al profesor en el aprendizaje y enseñanza del laboratorio de "Cinética Química y Catálisis (1717)".

Este "Manual de laboratorio para Cinética Química y Catálisis (1717) ", en su capítulo "Fundamentos de cinética química y catálisis", incluye un resumen de los conceptos básicos del contenido temático de la asignatura así como los métodos más usuales para estudiar la cinética de una reacción y deducir las leyes empíricas de la cinética química.

En el capítulo "Metodología de trabajo", se presentan las aplicaciones a ejemplos específicos de reacciones, sus mecanismos y variables que afectan la rapidez de una reacción : temperatura, fuerza iónica, pH (catálisis ácido-base), catálisis (homogénea, heterogénea y enzimática). Así como ejemplos de adsorción y preparación de catalizadores heterogeneos.

Para preparar todas y cada una de las experiencias, se realizó la revisión bibliográfica necesaria, la información obtenida se analizó, posteriormente se probaron los experimentos seleccionados y adaptados a los requerimientos locales de reactivos, equipo y tiempo.

Se estudió la reproducibilidad de resultados los que se muestran en las tablas y gráficas del capítulo "Interpretación de resultados".

Espero que éste trabajo sea en el futuro una ayuda al alumno y un apoyo al profesor en el aprendizaje y enseñanza del laboratorio de "Cinética Química y Catálisis (1717)".

ANTECEDENTES

En el año de 1988, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, se aprobó el actual plan de estudios para la licenciatura en Ingeniería Química y entonces se presentó la necesidad de crear el programa de prácticas para "Cinética Química y Catálisis" a la que se asignó la clave 1717 y que se impartió por primera vez en el año de 1990.

En un principio se estableció la equivalencia con la Fisicoquímica VII clave 269 del plan de estudios anterior, con el fin de apoyar a los alumnos que aún lo cursaban además de que los contenidos temáticos de ambas asignaturas son similares.

Sin embargo el tiempo disponible para las sesiones de laboratorio se redujo de tres horas en el plan anterior, a dos horas en el nuevo y debido a que el laboratorio 108 (lugar donde se realizan las prácticas de Cinética Química y Catálisis), se utiliza para otras tres asignaturas : Fisicoquímica Farmacéutica 1447, Cinética Química 1737, las dos con módulos de tres horas, y Fisicoquímica de superficies con módulos de cuatro horas por sesión de laboratorio. Se obstaculiza el tiempo para redondear alguno de los trabajos.

FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA Y CATALISIS

El análisis de una reacción química consta fundamentalmente de tres aspectos: termodinámico, cinético y mecanismo de reacción.

La termodinámica proporciona información sobre la viabilidad del proceso ya que aporta datos como el calor de reacción y la conversión al equilibrio; sin embargo la información que se obtiene en esta forma es limitada ya que se refiere exclusivamente a los estados inicial y final del sistema. La termodinámica no proporciona información acerca de la rapidez con que tendrán lugar las transformaciones viables.

La rapidez con que se alcanza el equilibrio químico en condiciones específicas constituye el campo de estudio de la cinética química, entonces, la cinética química complementa a la termodinámica al proporcionar información que permita apoyar o eliminar los mecanismos de transformación propuestos de reactivos a productos y con base en esto se establece la siguiente definición:

La cinética química es la rama de la fisicoquímica que estudia la rapidez de las reacciones y sus mecanismos.

La rapidez de una reacción depende de varios aspectos tales como: la naturaleza de las sustancias participantes, C_i ; temperatura, T ; presión, P ; el pH, catalizadores y otras variables relacionadas con la superficie de contacto entre especies activas .

En general, podemos expresar la rapidez de una reacción como

$$r = V_f(P, T, C_i) + A_f(P, T, C_i) \quad (1)$$

En una reacción heterogénea el término $V_f(P, T, C_i)$ se desprecia y la rapidez de reacción se expresa por :

$$r = A_f(P, T, C_i) \quad (2)$$

En una reacción homogénea se desprecia el término $A_f(P, T, C_i)$; con lo que la ecuación de rapidez queda :

$$r = V_f(P, T, C_i) \quad (3)$$

supóngase una reacción homogénea de la forma :



que abreviada se representa :

$$\sum \nu_i C_i = 0 \quad (5)$$

Donde C_i es la concentración de la especie i y ν_i su coeficiente estequiométrico, positivo si i es en producto y negativo si i es un reactivo.

La rapidez de transformación de cualquier especie se define como el cambio del número de moles por unidad de tiempo y de volumen para dicha especie :

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (6)$$

Y la expresión de rapidez para el sistema es :

$$r = \frac{r_i}{\nu_i} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (7)$$

Los primeros estudiosos de la cinética química encontraron que para muchas reacciones existen relaciones simples entre la concentración de reactivos y la rapidez de reacción, es decir :

$$r = k_n f(C_i) \quad (8)$$

en donde k_n es la constante de rapidez de la reacción o constante específica y cuando $f(C_i) = 1$, $k_n = r$, por lo que también se llama rapidez intrínseca o unidad. La constante de rapidez engloba a las variables que puedan afectar a la reacción pero es independiente de las concentraciones de reactivos y productos.

Con frecuencia :

$$f(C_i) = C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad (9)$$

donde α y β son los órdenes parciales respecto a A y B, y la suma $\alpha + \beta = n$, se define como el orden total de la reacción, que es una magnitud que se determina experimentalmente y que gobierna la forma algebraica de la ecuación de rapidez de reacción, y por tanto la variación de la concentración como una función del tiempo, obteniéndose :

$$r = k_n C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad (10)$$

Al iniciar el estudio cinético de una reacción química es necesario plantear la ecuación estequiométrica que la represente. Si la ecuación 4 corresponde a una reacción que transcurre en una sola etapa (reacción elemental); los órdenes parciales serán iguales a los coeficientes estequiométricos, es decir, $\alpha = a$, $\beta = b$; pero de no ser así, como ocurre en la mayoría de las reacciones, α , β pueden no guardar ninguna relación con la estequiometría.

En el laboratorio, la generación de datos para una posterior evaluación de orden y constante de rapidez se logra por dos técnicas :

1. Cuando solo se quiere conocer el orden global y la constante de rapidez es suficiente con hacer un solo experimento agregando los reactivos en la proporción estequiométrica requerida para lograr datos de concentración y tiempo a partir de los cuales se determinarán los parámetros mencionados.

2. Si se desea conocer los órdenes parciales es necesario hacer varios experimentos con variación de las concentraciones de todas y cada una de las especies involucradas, en estos casos la técnica recomendable es la de Ostwald conocida como técnica de aislamiento. Dicha técnica consiste en aislar aquella especie cuyo orden se quiere conocer agregando a todas las demás especies en una proporción mucho mayor.

Por ejemplo; para la misma reacción que representa la ecuación 4, reacción que tiene una expresión de rapidez como la ecuación 10; si se quiere conocer α , la mezcla de reacción se prepara con un exceso de B, ...; de tal forma que la ecuación 10 se simplifica a :

$$r = k_{\alpha} C_A^{\alpha} \quad (11)$$

donde :

$$k_{\alpha} = k_a C_B^{\beta} \dots \quad (12)$$

como puede notarse la ecuación 11 representa la rapidez para una reacción de la forma :



la obtención de datos cinéticos para conocer el resto de los órdenes se logra por el aislamiento de todos y cada uno de los reactivos, y el valor de la constante de rapidez, por el despeje en cualquiera de

las constantes de pseudo-orden una vez conocidos todos los órdenes parciales.

Si en la reacción participan dos reactivos:



y se aísla A, los valores de β y de la constante global k_n , se pueden obtener al hacer varios experimentos con variación de la concentración de B, de tal suerte que en cada uno de los experimentos se evaluarán diferentes k_α (pues ésta es función de la concentración de B). Por aplicación de logaritmos a la ecuación 12 a :

$$\text{Log}[k_\alpha] = \text{Log}[k_n] + \beta \text{Log}[C_B] \quad (15)$$

la ecuación 15 nos permite evaluar k_n y β mediante los datos C_B y k_α .

ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS.

Los valores de k_α y α se calculan por los métodos de análisis usuales : diferencial, (su variante rapidez inicial) e integral (su variante primera mitad de la vida o tiempos de vida media).

El método diferencial, ajusta los datos experimentales a la ecuación de rapidez en su forma diferencial, su fundamento es la definición geométrica de tangente : tangente es la pendiente de la recta que toca en un punto a una curva.

Cuando se hace la representación gráfica de los datos experimentales (t, C_i) , para una reacción como la expresada por la ecuación 13, se obtienen curvas como las de la figura 1.

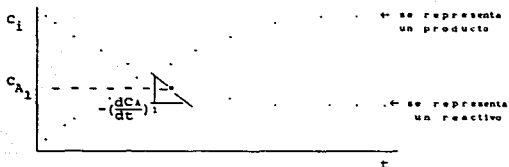


Figura 1. Variación de la concentración con el tiempo.

como se nota la pendiente de la recta tangente a la curva t vs. C , en el punto (t, C_A) es $(-\frac{dC_A}{dt})$; si el coeficiente de A es la unidad, dicha pendiente representa la rapidez de la reacción en el punto mencionado.

Pueden tomarse otros valores de rapidez a otros valores de concentración y por aplicación de logaritmos a la ecuación 11 :

$$\text{Log}\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \text{Log}(k_\alpha) + \alpha \text{Log}(C_A) \quad (16)$$

se deduce que de una representación de $\text{Log}(C_A)$ vs. $\text{Log}\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$, se evalúan los parámetros k_α y α (ver figura 2).

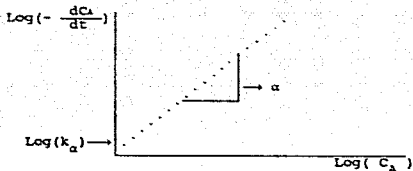


Figura 2. Representación gráfica de la ecuación 16.

El orden que se calcula por éste método se conoce como orden respecto al tiempo debido a que en la reacción puede presentarse algún efecto por producto que se aprecia como un aparente cambio de orden al transcurrir el tiempo.

La ventaja del método diferencial es el calculo directo del orden α , cuyo valor puede ser entero o fraccionario; su desventaja es que las técnicas para calcular numéricamente el valor de la rapidez, son complicadas; por otro lado, la representación gráfica de los datos experimentales no produce una curva, sino una distribución de puntos que tiene la tendencia de una curva, es correcto estimar la curva que pasa por la distribución de puntos; pero ésto puede conducir a errores en el cálculo de α .

Otra forma de trabajar el método diferencial es la aproximación por incrementos, en ésta modificación en lugar de calcular $(-\frac{dC_A}{dt})$, se calcula $(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t})$ y en lugar de trabajar a una C_A se emplea una \bar{C}_A (concentración promedio del intervalo).

En el método diferencial modificado el procedimiento es :

1. Se dibuja la gráfica t vs. C_A (t En las abcisas y C_A en las ordenadas).
2. Se estima la curva que pasa por la distribución de puntos.
3. Se toman parejas de puntos (t , C_A) que estén sobre la curva estimada y con ellos se calculan $(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t})$ y \bar{C}_A según las ecuaciones :

$$\left(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right) = \frac{C_{A_2} - C_{A_1}}{t_2 - t_1} \quad (17)$$

$$\bar{C}_A = \frac{C_{A_2} + C_{A_1}}{2} \quad (18)$$

4. Se hace un cálculo mínimo de cinco parejas de datos $(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t})$ y \bar{C}_A , y se dibuja la gráfica $\text{Log}(\bar{C}_A)$ vs. $\text{Log}(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t})$.
5. Por aplicación de la ecuación 16 y ajuste por mínimos cuadrados a la gráfica dibujada, se calculan α y k_a .

Cuando los datos de concentración se toman a intervalos de tiempo cortos, puede evitarse la primer gráfica y calcular $(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t})$ y \bar{C}_A directamente de los datos experimentales.

Del método diferencial se deriva el método de rapidez inicial o método de orden respecto a la concentración, el último nombre se le da porque el orden calculado no se ve afectado por efectos de producto.

El método de rapidez inicial consiste en calcular de la gráfica t vs. C_A , únicamente la tangente de la primer pendiente que corresponde a C_A^0 , se hacen al menos cinco cálculos a diferentes valores de C_A^0 y por modificación de la ecuación 16 a :

$$\text{Log}\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \text{Log}(k_\alpha) + \alpha \text{Log}(C_A^0) \quad (19)$$

es posible el cálculo de α y k_α .

Al método de rapidez inicial también se le aplica la modificación por incrementos, es decir :

$$\text{Log}\left(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\right) = \text{Log}(k_\alpha) + \alpha \text{Log}(\bar{C}_A^0) \quad (20)$$

En el método integral, el procedimiento para evaluar el orden y la constante es :

1. Se supone un orden α , entero y mayor o igual a cero.
2. Se hace la separación de variables en la ecuación 11 y se integra

$$\frac{1}{v_i} \int_{C_0}^{C_t} \frac{dC_i}{C_i^\alpha} = k_\alpha \int_0^t dt \quad (21)$$

3. Se reorganiza la ecuación obtenida. Si $v_i = -1$, las posibilidades son :

$$\alpha=1 \quad f'(C_i) = \text{Ln}(C) \quad (22)$$

$$\alpha=1 \quad f'(C_i) = C^{1-\alpha} \quad (23)$$

$$\alpha=1, \quad k=[\ln(C^0/C_t)]/t \quad (24)$$

$$\alpha=1, \quad k=[C^{(1-\alpha)}_0 - C^{(1-\alpha)}_t] / [(\alpha-1)t] \quad (25)$$

4. Con los datos experimentales se hace el calculo de k_α , adicionalmente se traza la gráfica t vs. $f'(C_i)$. Si los datos tienen un buen ajuste se considera el α elegido como el correcto. En caso contrario se prueba otro valor de α .

Las funciones $f'(C_i)$ presentadas anteriormente son las mas sencillas aplicables a reacciones irreversibles. En la figura 4 se presenta una lista de modelos para distintos sistemas reaccionantes.

En una reacción donde los reactivos están en las cantidades estequiométricamente requeridas, la primera mitad de la vida o como muchos textos le llaman tiempo de vida media (t), se define como el tiempo necesario para que las concentraciones de los reactivos sean la mitad de sus valores iniciales, es decir en el instante t :

$$c = \frac{c^0}{2} \quad (26)$$

El método de primera mitad de la vida, se basa en la aplicación de su definición al método integral. Se integra la ecuación 21 con

ORDEN	ECUACIÓN	EXPRESION DE RAPIDEZ	ECUACIÓN INTEGRADA
0		$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$-C_A + C_A^0 = -kt$
1	$A \rightarrow P$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$	$-\ln \frac{C_A}{C_A^0} = kt$
2	$A + B \rightarrow P$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$	$\ln \left(\frac{C_B C_A^0}{C_A C_B^0} \right) = (C_B^0 - C_A^0)kt$
3	$A + B \rightarrow P$ $C_A^0 = C_B^0$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kt$
n		$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$	$C_A^{1-n} - C_A^0^{1-n} = (n-1)kt \quad n \neq 1$
Paralelo	$A \begin{matrix} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{matrix}$	$\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) C_A$	$-\ln \left(\frac{C_A}{C_A^0} \right) = (k_1 + k_2)t$
		$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A$	$\frac{C_R - C_R^0}{C_S - C_S^0} = \frac{k_1}{k_2}$
		$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$	
Serie	$A \rightarrow R \rightarrow S$	$\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln \left(\frac{C_A}{C_A^0} \right) = k_1 t$
		$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$	$C_R = C_A^0 k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$
		$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$	$C_S = C_A^0 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$
Reversible	$A \rightleftharpoons R$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A - k' C_R$	$-\ln \left(\frac{C_A - C_{A^e}}{C_A^0 - C_{A^e}} \right) = (k_1 + k_2)t$ $C_{A^e} = C_A$ en el equilibrio.

Figura 3. Ecuaciones cinéticas para reacciones elementales.

los límites superiores $C^0/2$ y τ :

$$\frac{1}{v_i} \int_{C_0}^{C^0/2} \frac{dC_i}{C_i^\alpha} = k_\alpha \int_0^\tau dt \quad (27)$$

Con lo que, si $v_i = 1$, resulta :

$$C^{0(\alpha-1)} = \left(\frac{2^{\alpha-1} - 1}{\alpha - 1} \right) \cdot \left(\frac{1}{k_\alpha \alpha^\tau} \right) \quad (28)$$

para $\alpha=1$.

$$\text{para } \alpha=1 : \quad \tau = \frac{\text{Ln}(2)}{k} \quad (28')$$

al aplicar logaritmos a la ecuación 28 y al resultado se le divide entre $\alpha-1$:

$$\text{Log}(C^0) = \frac{1}{\alpha-1} \text{Log} \left(\frac{2^{\alpha-1} - 1}{\alpha-1(k_\alpha)} \right) + \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \text{Log}(\tau) \quad (29)$$

De la ecuación 29 se nota que la representación gráfica de los datos $\text{Log}(\tau)$ vs. $\text{Log}(C^0)$ genera una recta de cuyos parámetros se evalúan α y k_α .

Supóngase que bajo la técnica de Ostwald se estudia una reacción de la forma de la ecuación 5 : $\sum v_i C_i = 0$, de tal suerte que se obtiene la ecuación 13 : $aA \longrightarrow cC + \dots$, y su expresión de rapidez a la ecuación 11 : $r = k_\alpha C_A^\alpha$; supóngase además que la reacción tiene una constante de equilibrio K muy grande.

Como ya se ha mencionado, en la parte experimental de un estudio cinético, medir directamente la concentración no es siempre lo más

práctico, ya que en ocasiones es mejor obtener datos de alguna propiedad Z que se relacione con la concentración de la especie cuyo orden se va a calcular y Z puede o no pertenecer a dicha especie :

$$Z = g C \quad (30)$$

donde g es una constante de proporcionalidad.

La rapidez de reacción se puede expresar como una función de Z y no de C ; y existen dos casos :

Caso 1 : Z es propiedad de A .

$$Z = g C_A \quad (31)$$

o de otro modo :

$$C_A = \frac{Z}{g} \quad (32)$$

derivando la ecuación 31 con respecto al tiempo obtenemos :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{g} \frac{dZ}{dt} \quad (33)$$

mediante la sustitución de las ecuaciones 31 y 32 en la 11 :

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{ag} \frac{dZ}{dt} = k_a \left(\frac{Z}{g} \right)^n \quad (34)$$

o bien :

$$r' = - \frac{dz}{dt} = k'_\alpha (z)^\alpha \quad (35)$$

donde :

$$k'_\alpha = \frac{ak'_\alpha}{g^{\alpha-1}} \quad (36)$$

Caso 2 : Z es una propiedad de C :

$$Z = g C_C \quad (37)$$

$$C_C = \frac{Z}{g} \quad (38)$$

En el instante comprendido entre cero e infinito, la concentración de A es la inicial C_A^0 menos lo que ha reaccionado x :
Si $0 < t < \infty$

$$C_A = C_A^0 - x \quad (39)$$

de la estequiometría :

$$x = \frac{a}{c} C_C \quad (40)$$

Si $K \rightarrow \infty$: $a t = \infty$, $C_A = 0$

Por tanto :

$$C_A^0 = x_\infty = \frac{a}{c} C_{C_\infty} \quad (41)$$

se sustituyen las ecuaciones 40 y 41 en la 39 :

$$C_A = \frac{a}{C} (C_{C_0} - C_C) \quad (42)$$

y de la ecuación 38 en la 42 :

$$C_A = \frac{a}{cg} (Z_0 - Z) \quad (43)$$

al derivar la ecuación anterior respecto al tiempo :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{a}{cg} \frac{d(Z_0 - Z)}{dt} \quad (44)$$

y por sustitución de las ecuaciones 43 y 44 en la 11 :

$$r = - \frac{a}{cg} \frac{d(Z_0 - Z)}{dt} = k_\alpha \left[\frac{a}{cg} (Z_0 - Z) \right]^\alpha \quad (45)$$

o bien :

$$r' = - \frac{d(Z_0 - Z)}{dt} = k'_\alpha (Z_0 - Z)^\alpha \quad (46)$$

donde :

$$k'_\alpha = \frac{k_\alpha a^{\alpha-1}}{(cg)^{\alpha-1}} \quad (47)$$

En las ecuaciones 43 y 44 es notoria la importancia de la evaluación de la propiedad $Z \rightarrow \infty$, éste es el valor de la propiedad Z cuando se ha alcanzado el equilibrio.

Las ecuaciones 34 y 45 representan la rapidez en términos de una propiedad Z del reactivo, o del producto respectivamente, a tales ecuaciones se les puede aplicar cualquiera de los métodos de análisis de datos para hallar el orden α y la rapidez unidad k'_α , que se evalúa de k'_α por conocimiento de g .

MECANISMO DE REACCION

Para una reacción de forma $aA + bB \longrightarrow cC + \dots$, con expresión de rapidez :

$$r = k_n C_A^\alpha C_B^\beta \quad (48)$$

Los exponentes de las concentraciones en la expresión de rapidez no necesariamente corresponden a los coeficientes estequiométricos .

Esto ocurre porque la expresión 14 no da información del mecanismo de reacción.

El mecanismo de una reacción se define como la secuencia de etapas elementales por la cual los reactivos se transforman en productos.

En cada una de las etapas elementales se considera que las especies químicas reaccionan en la forma descrita por la ecuación estequiométrica, puede darse entonces la concordancia entre orden y

estequiometría ; en estos casos es frecuente emplear el término molecularidad como equivalente a orden de reacción, es decir : reacciones de primer orden ó monomoleculares, reacciones de segundo orden ó bimoleculares, etc.

La solución al problema del mecanismo de una reacción, se inicia al postular una secuencia de reacciones elementales en las que las concentraciones de los posibles intermediarios no estables de cada etapa elemental permanezcan constantes durante el proceso.

Algunos investigadores cinéticos han propuesto reglas empíricas (*) , que se aplican para plantear un mecanismo de reacción :

1. Si en la expresión de rapidez aparecen órdenes no enteros, existen intermediarios no estables en la secuencia de etapas elementales.

2. La composición y la carga eléctrica del estado de transición, que es el estado de máxima energía en una reacción elemental; deben obtenerse de la ley empírica.

3. Si no se conoce el número de moléculas de una especie que contribuye al estado de transición, no debe variarse experimentalmente su concentración.

4. Cuando el orden total es mayor a tres en el mecanismo existe más de una etapa en equilibrio y pasos intermedios que determinan la rapidez de reacción.

* Edwards J.O., J. Chem. Ed. 1968

5. Si existen equilibrios rápidos previos a la etapa determinante —que es la etapa más lenta en el mecanismo de una reacción—, aparecerán las concentraciones de los reactivos en el denominador de la ley empírica.

6. Si el coeficiente estequiométrico excede al orden propuesto, significa que existe al menos un intermediario inestable después de la etapa determinante.

7. Una vez planteado el estado de transición los intermediarios no estables de las etapas subsiguientes no deben tener átomos que no se encuentren en el estado de transición.

8. El planteamiento de la estructura del estado de transición debe hacerse con base en las estructuras de las especies estables ya conocidas.

Para el caso de reacciones en las que el mecanismo procede por radicales libres y se distinguen 3 etapas : iniciación, propagación y terminación; Goldfinger, Letort y Niclaude(*) , propusieron reglas (ver figura 4), que permiten plantear el mecanismo de una reacción, una vez identificados los intermediarios. β , es un radical que interviene en reacciones de propagación bimoleculares, μ es un radical que interviene en reacciones de propagación unimoleculares y M es un tercer cuerpo ageno a la reacción.

*Laidler K.J., Cinética de las reacciones, pág.174, 1966.

Iniciación de primer orden		Iniciación de segundo orden		Orden Global
Terminación simple.	Terminación con un tercer cuerpo.	Terminación simple.	Terminación con un tercer cuerpo.	
-	-	$\beta\beta$	-	2
$\beta\beta$	-	$\beta\mu$	$\beta\beta M$	3/2
$\beta\mu$	$\beta\beta M$	$\mu\mu$	$\beta\mu M$	1
$\mu\mu$	$\beta\mu M$	-	$\mu\mu M$	1/2
-	$\mu\mu M$	-	-	0

Figura 4. Órdenes globales de reacción para mecanismo por radicales libres.

Una vez planteado el mecanismo se formula la expresión de rapidez en términos de las concentraciones de las especies estables, por solución del sistema algebraico de ecuaciones que resultan de las distintas etapas elementales. Ésto se simplifica al suponer que las especies intermedias no estables desaparecen tan rápido como se forman y en tales condiciones su concentración no puede ser significativa, por tanto :

$$\frac{dC^*}{dt} = 0 \quad (49)$$

C^* , es un intermediario inestable.

el tratamiento detallado se debe a Lindemann quien lo llamó de estado estacionario y consiste esencialmente en aplicar la ecuación 49 a cada una de las especies no estables para que la ecuación de rapidez quede expresada únicamente en términos de las especies si estables.

Por ejemplo; en la reacción de descomposición de ozono en oxígeno :



si ésta reacción fuese elemental, la expresión de rapidez sería :

$$r = k_2 \text{C}_{\text{O}_3}^2 \quad (51)$$

sin embargo la ley de rapidez muestra la forma :

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d\text{C}_{\text{O}_3}}{dt} = k \frac{\text{C}_{\text{O}_3}^2}{\text{C}_{\text{O}_2}} \quad (52)$$

se ha propuesto el mecanismo :



donde la especie O^* es inestable.

Como :

$$-\frac{d\text{C}_{\text{O}_3}}{dt} = k' \text{C}_{\text{O}_3} - k'' \text{C}_{\text{O}_2} \text{C}_{\text{O}^*} + k^* \text{C}_{\text{O}_3} \text{C}_{\text{O}^*} \quad (55)$$

Por aplicación de la ecuación 49 a C_{O_2} :

$$-\frac{dC_{O_2}}{dt} = 0 = k' C_{O_3} - k'' C_{O_2} C_{O_3} - k^* C_{O_3} C_{O_2} \quad (56)$$

de aquí :

$$C_{O_2} = \frac{k' C_{O_3}}{k'' C_{O_2} + k^* C_{O_3}} \quad (57)$$

se sustituye la ecuación 57 en la 55, resolviendo :

$$r = \frac{k^* k' C_{O_3}^2}{k'' C_{O_2} + k^* C_{O_3}} \quad (58)$$

Para que la ecuación 58 sea igual a la 52 es necesario que el producto $k' C_{O_3}$, sea muy pequeño comparado con $k'' C_{O_2}$, ésto ocurrirá si la segunda etapa del mecanismo propuesto es lenta.

Otra forma de comparar la ecuación empírica de rapidez y la que se deduzca del mecanismo propuesto consiste es, si en un mecanismo de reacción aquella etapa que transcurra con menor rapidez es la que determina la rapidez de la reacción global (por lo que se llama etapa controlante), la expresión de rapidez se formula en función de dicha etapa. Para decidir cual de las etapas es la determinante se deben contrastar los datos de laboratorio con la expresión de rapidez propuesta para cada etapa y se elige la de mayor concordancia.

Por ejemplo; busquemos la etapa determinante para la misma reacción de la ecuación 50, primero supongamos que la etapa determinante es la expresada por la ecuación 53, entonces la rapidez será :

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dC_{O_3}}{dt} = \frac{k'}{2} C_{O_3} - \frac{k''}{2} C_{O_2} C_{O^{\cdot}} \quad (59)$$

como el O[·] es inestable no se puede trabajar con la expresión 59.

Luego propongamos como etapa determinante la de la ecuación 54, ahora la expresión de rapidez es :

$$2r = k^* C_{O_3} C_{O^{\cdot}} \quad (60)$$

como la primer etapa alcanza el equilibrio rápidamente :

$$K = \frac{C_{O_2} C_{O^{\cdot}}}{C_{O_3}} = \frac{k'}{k''} \quad (61)$$

La concentración de la especie inestable se obtiene de la ecuación 61 y está dada por:

$$C_{O^{\cdot}} = \frac{k'}{k''} \frac{C_{O_3}}{C_{O_2}} \quad (62)$$

por tanto la expresión de rapidez será :

$$r = \frac{k^* k' C_{O_3}^2}{2 k'' C_{O_2}} \quad (63)$$

Se concluye que la etapa determinante es la de la ecuación 54, por ser más lenta que la 53 se puede hacer la simplificación mencionada en la ecuación 58.

Si se estudia una reacción homogénea como la expresada por la ecuación 3, para representar la rapidez en función de la concentración, se deberán mantener constantes los valores de todas las variables restantes : P, T, μ , pH, catalizadores. Éstos valores quedan englobados dentro de la constante específica de rapidez, el efecto que causa la variación de cualquiera de éstas se cuantifica a través de los cambios que provoca en la rapidez unidad.

El estudio sistemático de cada uno de los efectos significa que deberán mantenerse constantes a todas las variables excepto a aquella cuya influencia se vaya a evaluar.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA RAPIDEZ DE REACCION.

Ley de Arrhenius.

La variable que más influye en la rapidez de una reacción es la temperatura. Arrhenius, basándose en los trabajos de Vant-Hoff, fué quien primero evaluó la forma de la función :

$$k = f(T) \quad (64)$$

partió de las variaciones de la constante de equilibrio en función de la temperatura :

$$\frac{d \ln(K)}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (65)$$

debido a que la constante de equilibrio K , se representa como una razón entre la constante de rapidez de la reacción directa y de la reacción reversible :

$$K = \frac{k}{k'} \quad (66)$$

la variación de éstas con la temperatura debe seguir el mismo esquema que la constante de equilibrio :

$$\frac{d \ln(k)}{dt} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (67)$$

$$\frac{d \ln(k')}{dt} = \frac{\Delta H^{\ddagger'}}{RT^2} \quad (68)$$

La integración de las ecuaciones anteriores conduce a otras que relacionan directamente la rapidez con la temperatura :

$$\ln(k) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln(\lambda) \quad (69)$$

$$k = \lambda e^{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (70)$$

a la última ecuación se le conoce como LEY DE ARRHENIUS, en ella A es el factor pre-exponencial, expresa el número de colisiones efectivas entre las moléculas de reactivos que se transforman en productos y ΔH^\ddagger es la energía de activación frecuentemente denotada con E_a .

Se define a la energía de activación como la energía mínima que requieren la moléculas de reactivos para llegar a ser productos.

La ley de Arrhenius es de validez universal para las reacciones elementales en cualquier intervalo de temperatura, y válida para las reacciones no elementales en intervalos cortos de temperatura. Así que cuando en un intervalo amplio de temperatura el comportamiento de la reacción se desvía de la ley de Arrhenius se tiene evidencia de que su mecanismo es complejo.

Teoría de las colisiones.

De acuerdo con la interpretación que se da al factor pre-exponencial y a la energía de activación, debiera ser posible calcular sus valores aproximados a partir de propiedades intrínsecas de las especies involucradas y para intentarlo se parte de la teoría de las colisiones o teoría cinético molecular cuya base es la mecánica clásica y la estadística. En ella se considera a las partículas (átomos o moléculas) del sistema en estudio, como esferas rígidas que en ausencia de un campo de fuerza se mueven en una trayectoria rectilínea, también se supone que interactúan muy poco entre ellas y en caso de hacerlo conservan su energía cinética.

En la teoría cinética de los gases se estableció que la probabilidad de encontrar una molécula con una velocidad entre c y $c + dc$ es :

$$\frac{dnc}{N'} = 4\pi a^3 e^{-\lambda c^2} dc \quad (71)$$

donde λ y a son constantes que se evaluaron como :

$$\lambda = \frac{m}{2k_B T} \quad (72)$$

$$a = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \quad (73)$$

k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

La ecuación 71 es la distribución de Maxwell como distribución de rapidez, mediante ella se puede calcular el valor medio de cualquier cantidad que dependa de la rapidez y así se obtienen la rapidez promedio de las moléculas de un sistema :

$$\langle c \rangle = \frac{\int_{c=0}^{c=\infty} c \, dnc}{N'} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (74)$$

Aplicada a la cinética química, la teoría de las colisiones supone que los choques entre moléculas de reactivos suministran la energía necesaria para alcanzar la que corresponde al estado de transición, estado de alta energía donde se encuentra el complejo

activado, que es un agregado de átomos similar a una molécula ordinaria pero tiene una vibración que lo hace inestable y lo conduce a su disociación en productos .

Si se representa una reacción elemental o sencilla en un diagrama coordenada de reacción vs. energía potencial se tendrá :

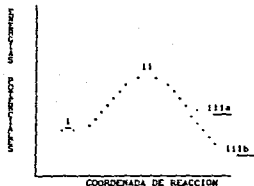


Figura 5. Esquema coordenada de reacción vs. energías potenciales para una reacción elemental.

El estado I corresponde a los reactivos, el II al estado de transición o estado del complejo activado para éste caso; el estado IIIa corresponde a la posición de productos en una reacción endotérmica y IIIb en una exotérmica.

De la suposición que la reacción se verifica según las colisiones entre moléculas de reactivos ,en la teoría de las colisiones se propone una ecuación para la rapidez :

$$r = Z'q$$

(75)

donde Z' es el número de colisiones/seg/cm³ y q la fracción de moléculas de reactivo que tienen una energía superior a la energía de activación E_a . Sus valores se calculan con ayuda de la teoría cinética de los gases :

$Z' = (\text{Área de colisión}) \cdot (\text{rapidez promedio de las moléculas})$

q se define como :

$$q = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (76)$$

Para una reacción bimolecular cuando colisionan dos moléculas de reactivo cada una con un diámetro σ y moviéndose a una velocidad $\langle c \rangle$ el volumen medio barrido por segundo es $\pi \sigma^2 \langle c \rangle$ el número de colisiones dentro de ese volumen con n moléculas es $\pi \sigma^2 \langle c \rangle n$ y cada molécula experimenta $(2)^{1/2} \pi \sigma^2 \langle c \rangle n$ colisiones/segundo. El número total de colisiones de todas las n moléculas es :

1. Si la reacción es de la forma $2A \rightarrow \text{Productos}$:

$$Z'_{AA} = \frac{1}{2} (2)^{1/2} \pi n_A^2 \sigma^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \quad (77)$$

2. Si la reacción es de la forma dada por la ecuación 14 :

$$Z'_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi (m_A + m_B)} \right)^{1/2} \quad (78)$$

de tal suerte que :

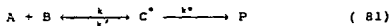
$$k_{AA} = 2\sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} e^{-\left(\frac{E_a}{RT} \right)} \quad (79)$$

$$k_{AB} = \sigma \left(\frac{8RT}{M_A + M_B} \right)^{1/2} e^{-\left(\frac{E_a}{RT} \right)} \quad (80)$$

Los valores de constante de rapidez calculados con las ecuaciones 79 y 80 son similares a los experimentales cuando se trata de reacciones sencillas en fase gaseosa y para algunas reacciones homogéneas en solución donde por lo menos uno de los reactivos es una molécula o ión sencillo. Pero existen numerosas reacciones en las que la diferencia entre el valor teórico y el experimental es menor hasta del orden de 10^9 . Estas discrepancias se atribuyen a efectos por disolvente y al hecho de que la reacción tendrá lugar sólo si las moléculas que chocan tienen una orientación crítica es decir no todas las colisiones son efectivas por lo tanto el número de choques eficaces será PZ , donde P es el factor de probabilidad o factor estérico cuyos valores están en el intervalo de 10^{-9} a 1

Ecuación de Eyring.

Por las desviaciones entre los valores experimentales y los predichos por la teoría de las colisiones para la constante de rapidez se pensó en otra forma de cálculo. Hacia 1935, Eyring propuso una nueva expresión para el cálculo de la constante de rapidez, a la nueva teoría se le llamó la de las velocidades absolutas y su postulado principal es que para una reacción elemental de la forma expresada por la ecuación 1; la formación de productos procede por :



donde C^* es la especie activada, siempre está en equilibrio con los reactivos y su degradación origina los productos .

De lo anterior se deduce que la rapidez de la reacción es proporcional a la frecuencia de descomposición del complejo C^* y a su concentración (C^* es similar a una molécula ordinaria pero sus vibraciones la hacen inestable), es decir :

$$r = v C_C^* \quad (82)$$

la concentración de C^* se calcula de la constante del equilibrio en la primera etapa de la ecuación 81 con lo que resulta :

$$r = v K^* C_A C_B \quad (83)$$

Debido a que la reacción 81 es elemental, tiene una ley de rapidez :

$$r = k C_A C_B \quad (84)$$

por tanto :

$$k = v K^* \quad (85)$$

Se define a K^* como :

$$K^* = C^{\Delta v} \frac{q^* / V}{q_A q_B / V^2} \quad (86)$$

C° es la concentración en el estado estándar, Δv es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos en la reacción balanceada y

las q_i son las funciones de partición, se define a q_i como :

$$q_i = \sum g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (87)$$

ϵ_i es la energía respecto al punto cero; que es el estado más bajo de energía ; para un nivel energético. Y g_i es el número de estados correspondientes a ese nivel.

En la última ecuación, la suma se extiende a todos los estados como son traslación, rotación y vibración de tal suerte que q resulta de una combinación de esos diversos tipos de energía :

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \quad (88)$$

Donde :

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h} \right)^{1/2} \quad (89)$$

por cada grado de libertad de traslación y el total de contribución por todos los grados de libertad es el producto entre ellos .

Para una molécula lineal :

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (90)$$

$$q_c = \frac{8\pi^2 (8\pi^2 I_x I_y I_z)^{1/2}}{\sigma h^3} \quad (91)$$

σ = número de simetría = número de configuraciones idénticas.

I = momento de inercia, se calcula respecto a los tres ejes que formando ángulos rectos pasan por el centro de gravedad.

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad (92)$$

por cada grado de libertad.

Es precisamente un término de vibración quien provoca la disociación del complejo activado en productos esto ocurre cuando $\nu \rightarrow 0$, y por tanto :

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = \frac{1}{1 - (1 - h\nu/k_B T)} = \frac{k_B T}{h\nu} \quad (93)$$

si se define a una nueva constante de equilibrio :

$$K_0 = \frac{q_0}{q_A q_B} e^{-\Delta c_0/k_B T} \quad (94)$$

donde q_i incluye todas las contribuciones salvo la de vibración, la constante de rapidez se calcula como :

$$k = \frac{k_B T}{h(C^\ddagger)} - \Delta\nu K_0 \quad (95)$$

además :

$$- \text{Ln}k^* = \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (96)$$

$$k = k_B T / h \cdot (C^\ddagger)^{\Delta \nu} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (97)$$

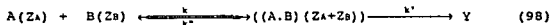
La ecuación 97 es conocida como ecuación de EYRING, trata al estado de transición como otro estado termodinámico con propiedades como ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger calculables a partir de la estructura complejo activado.

De todas las ecuaciones propuestas para relacionar a la constante de rapidez con la temperatura, la de Arrhenius por su simplicidad y presentación es la más usada en diseños y cálculos.

EFECTO SALINO PRIMARIO.

Las constantes de rapidez de las reacciones son sensibles a la variación de la fuerza iónica si en el mecanismo de reacción intervienen iones, éste tipo de efecto se explica con base en la teoría de las velocidades absolutas .

En una reacción de la forma presentada en la ecuación 14, se postula que los iones reaccionan rápidamente para formar un complejo activado en equilibrio con los reactivos y que la velocidad de la reacción es proporcional a la concentración de dicho complejo :



donde : A y B son los reactivos, Y el producto y ((A.B)(Z_A+Z_B) es el complejo activado C^{*}.

Como el equilibrio se alcanza rápidamente, la etapa determinante en el mecanismo propuesto es la segunda y la velocidad de formación de productos será :

$$r = \frac{dC_Y}{dt} = k' C_C^* \quad (99)$$

por aplicación de la constante de equilibrio en la formación del complejo la expresión de velocidad en términos de "A" y "B" es

$$r = k_{obs} C_A C_B \quad (100)$$

donde :

$$k_{obs} = Kk \frac{f_C}{f_A f_B} \quad (101)$$

apoyándose en la teoría de Deby-Huckel para los coeficientes de actividad :

$$\text{Log } k_{obs} = \text{Log } k^{\circ} + (Z_A - Z_B)g(\mu) \quad (102)$$

donde $k^{\circ} = k \cdot K$ es la constante de rapidez a dilución infinita y

$$g(\mu) = \frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} \quad (103)$$

El producto $Z_A Z_B$ es el de las cargas de las especies que participan en formación de la especie activada de la etapa determinante de la reacción. Los casos que se pueden presentar son dos :

1. Si $Z_A \cdot Z_B = 0$ La reacción es entre dos especies no ionizadas ó entre una no ionizada y un ión .
2. Si $Z_A \cdot Z_B = 0$ La reacción es entre dos especies iónicas de cargas iguales : $Z_A \cdot Z_B > 0$, o diferentes $Z_A \cdot Z_B < 0$ (fig. 6).

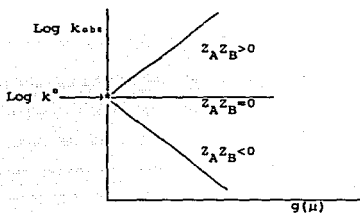


Figura 6. Efecto salino primario.

CATÁLISIS.

Otro de los factores que modifican la rapidez de una reacción es la presencia de un catalizador en el seno de aquella .

Un catalizador es una entidad que modifica sensiblemente la rapidez de una reacción sin aparecer en la estequiometría de la misma

Aunque se suele hablar de los catalizadores positivos (los que aceleran la rapidez de la reacción) y negativos (los que inhiben la rapidez de la reacción), es práctica usual reservar el término catalizador únicamente para aquellas especies que aceleran la rapidez de las reacciones.

En cualquier caso la presencia del catalizador no modifica la constante de equilibrio de la reacción ya que sólo afecta al tiempo en que se alcance ese valor de la constante.

El hecho de alterar la rapidez de reacción sin modificar el valor de constante de equilibrio permite suponer que la intervención del catalizador se da en la conformación del complejo activado y por tanto la reacción catalizada sigue otro mecanismo de reacción con diferente energía de activación.

La rapidez global de la reacción corresponde a la suma de los valores de rapidez de los distintos mecanismos, catalizado y no catalizado (fig. 7).

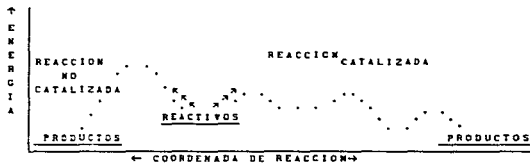


Figura 7. Diagrama coordenada de reacción vs. energía potencial para una reacción en su mecanismo catalizado y no catalizado.

La adición de un catalizador a una reacción tiene como consecuencia la creación de una nueva vía más eficiente para que los reactivos se transformen en productos.

Tradicionalmente la catálisis se clasifica en tres categorías : Homogénea, Enzimática y Heterogénea.

Catálisis homogénea.

Se trata de una catálisis homogénea cuando el catalizador está en la misma fase que los reactivos, dentro de ésta categoría aparecen : Los catalizadores ácido - base como H_3O^+ en sistemas de dimerización, oxidación, hidrólisis y reducción; las sales metálicas como son algunas sales de cobalto y manganeso que catalizan sistemas de oxidación y de hidrogenación; compuestos coordinados como $Cl_2Pd + Cl_2Cu$ que también catalizan oxidaciones e hidrogenaciones; algunos catalizadores gaseosos como I_2 , óxidos de nitrógeno y de azufre que catalizan oxidaciones y descomposiciones.

En catálisis homogénea la cinética se estudia similar a la de la reacción sin catalizador, el efecto del catalizador se engloba dentro de la constante observada :

$$k_{obs} = k^{\circ} + k_c C_{Cat}^{n'} \quad (104)$$

donde k° corresponde a la constante de rapidez de la reacción sin

catalizar; k_c es la constante catalítica que expresa la proporcionalidad que guardan la rapidez de reacción y la concentración del catalizador y n' al orden del catalizador, que no representa un orden en el sentido cinético de orden de reacción, únicamente representa un parámetro que da idea de la efectividad de la especie catalítica y su valor por lo general es la unidad, $n' = 1$.

La evaluación de k_c y n' se hace por la variación de la concentración de catalizador en diferentes mezclas de reacción, se evalúa la k_{obs} para cada mezcla y se procede a representar una gráfica $[cat]$ vs k_{obs} , si la tendencia de los puntos es una recta entonces $n' = 1$. Los datos C_{cat} , k_{obs} ; se ajustan a una recta por mínimos cuadrados y de la pendiente y la ordenada al origen de esa recta se evalúan k_c y n' (ecuación 104).

Pero si por el contrario la tendencia de los puntos en la gráfica C_{cat} vs. k_{obs} se aleja demasiado de una recta se considera que $k_c > k^0$ y la expresión 104 se reduce a :

$$k_{obs} = k_c C_{cat}^{n'} \quad (105)$$

al aplicar logaritmos a la ecuación 105 :

$$\text{Log}(k_{obs}) = \text{Log}(k_c) + n' \text{Log}(C_{cat}) \quad (106)$$

por ajuste de los datos $\text{Log}(C_{cat})$ vs. $\text{Log}k_{obs}$ se evalúan n' y k_c

La ecuación 106, representa el efecto catalítico de la mayoría de los sistemas catalizados homogéneamente.

Los sistemas ácido-base muestran una constante observada un poco diferente debido a que en un sistema ácido-base aún cuando a la mezcla de reacción se agregue sólo un compuesto catalizador, aparecen (según el disolvente) varias especies ácidas y/o básicas.

Una forma de saber si una reacción es sensible a una catálisis ácido-base es la observación del efecto de pH sobre la constante observada (figura 8) :

Tipo I ,la reacción no es afectada por la catálisis ácido-base.

Tipo II, la reacción es catalizada tanto por el ácido como por la base con un mínimo a pH neutro.

Tipo III, la reacción es catalizada por ácido hasta un cierto valor de pH a partir de éste la velocidad no es afectada por los cambios de pH hasta otro valor donde la catálisis básica empieza a tener efecto y aumenta al incrementarse el pH.

Tipo IV, la reacción es sólo catalizada por la base.

-Tipo V, la reacción es sólo catalizada por el ácido.

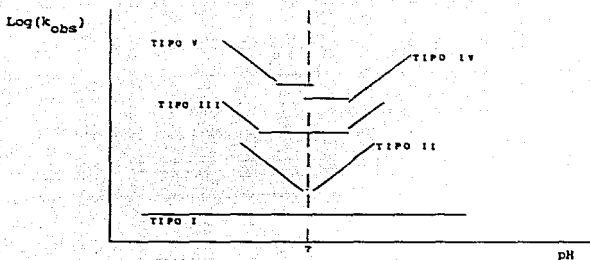


Figura 8. Efecto de pH en la rapidez de una reacción.

La forma de la k_{obs} para el sistema catalizado por un ácido y/o una base se concluye del mecanismo propuesto para éstos sistemas, dicho mecanismo está constituido por un grupo de reacciones paralelas que ocurren simultáneamente.

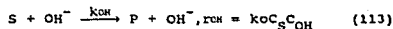
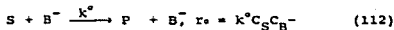
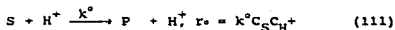
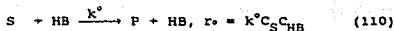
Supongamos la reacción en solución acuosa :



donde S es el reactivo o sustrato, P el producto y HB un catalizador ácido con su constante de disociación K_a , que en solución acuosa propicia el equilibrio :



Si la reacción que representa la ecuación 108 es un caso de catálisis ácido-base general la formación de productos ocurrirá por :



la rapidez global es la suma de las individuales :

$$r = (k^o + k_{HB} C_{HB} + k_{H^+} C_{H^+} + k_{B^-} C_{B^-} + k_{OH^-} C_{OH^-}) C_S \quad (114)$$

$$r = k_{obs} C_S \quad (115)$$

La evaluación de las constantes catalíticas se hace por consideración principal del grado de disociación de HB y se aprecian tres casos :

Caso 1. HB es un ácido fuerte. En tal situación sólo son tomadas en cuenta las reacciones que representan las ecuaciones 109 y 111 es decir la constante observada tendrá la forma :

$$k_{obs} = k^o + k_{H^+} C_{H^+} \quad (116)$$

Para evaluar k_H es suficiente con hacer 2 experimentos a diferentes concentraciones analíticas de ácido HB [HB] que serán igual a la concentración del protón en cada mezcla de reacción C_{H^+} . Por el planteamiento y solución del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas se calculan k^0 y k_H .

Caso 2. HB es un ácido débil con una constante de disociación K_a ; en tal caso la constante observada será :

$$k_{obs} = k^0 + k_{HB}C_{HB} + k_H C_{H^+} \quad (117)$$

La evaluación de las constantes catalíticas se hace en forma similar al caso 1 sólo que ahora se requiere un mínimo de tres valores de k_{obs} a diferentes concentraciones analíticas de HB [HB], los valores C_{HB} y C_{H^+} se calculan a partir de [HB] y la constante K_a .
 Caso 3. En la mezcla de reacción se tiene un Buffer de ácido HB y base B⁻; la constante observada toma la forma :

$$k_{obs} = k^0 + k_{HB}C_{HB} + k_B C_B + k_H C_{H^+} + k_{OH} C_{OH^-} \quad (118)$$

La evaluación de las constantes catalíticas requiere de al menos cinco datos de k_{obs} a cinco diferentes C_{HB} , para plantear un sistema de cinco ecuaciones con cinco incógnitas. Para facilitar la dificultad en la solución del problema se considera que como por definición el pH es :

$$pH = -\log[H^+] \quad (119)$$

y el cálculo de pH para una solución Buffer es :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]} \quad (120)$$

Se pueden variar las concentraciones de ácido y base y mantener constante el pH, entonces se podrá reducir la ecuación 118 a :

$$k_{\text{obs}} = B + k_{\text{HB}} C_{\text{HB}} + k_{\text{B}} C_{\text{B}} \quad (121)$$

donde :

$$B = k^{\circ} + k_{\text{OH}} C_{\text{OH}} + k_{\text{H}} C_{\text{H}} \quad (122)$$

Ahora es suficiente con tres valores de k_{obs} , C_{HB} y C_{B} para evaluar k_{HB} , k_{B} y B . Para conocer k° , k_{H} y k_{OH} se debe hacer el procedimiento anterior a otro dos valores distintos de pH.

Cuando el catalizador es una base AOH, los casos posibles son tres : Base fuerte, base débil y buffer. La obtención de las constantes catalíticas será semejante a los casos de un catalizador ácido.

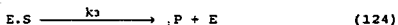
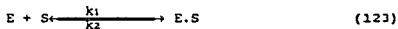
En todos los casos para facilitar la solución del problema se considera que como $k^{\circ} \ll$ a cualquier constante catalítica, se desprecia k° lo que disminuye el número de incógnitas; por otro lado, para disminuir la dificultad del problema se considera que si el medio es ácido, los términos básicos principalmente $k_{\text{OH}}[\text{OH}]$ son despreciables; y si el medio es básico entonces los términos ácidos serán insignificantes.

La catálisis homogénea se presenta para un gran número de reacciones; pero su aplicación a nivel industrial se ve limitada por la dificultad para separar los productos de la mezcla reaccionante del catalizador.

Catálisis enzimática.

La catálisis enzimática muestra en apariencia una catálisis homogénea ya que las enzimas son proteínas que aceleran la rapidez de las reacciones que ocurren en células vivas, las proteínas son macromoléculas que forman sistemas dispersos los cuales no son homogéneos aunque en apariencia se vean así; y tiene apariencia de heterogénea por el mecanismo que sigue, pues la reacción catalizada por una enzima tiene lugar en una pequeña porción de la superficie de aquella llamada sitio activo.

Las reacciones sujetas a catálisis enzimática se comportan como de primer orden respecto a la concentración de la enzima. Con respecto al sustrato : de primer orden a concentraciones bajas y de orden cero a concentraciones altas hasta una región limitada por la llamada rapidez máxima V_m . Una explicación a tal comportamiento la dan Michaelis y Menten con el mecanismo que lleva sus nombres :



donde E es la enzima, S el sustrato o reactivo, E.S un complejo enzima sustrato y P el producto.

Si C_E es la cantidad total de enzima, y en un momento dado es :

$$C_E = C_E^0 - C_{E.S} \quad (125)$$

El complejo enzima-sustrato, cuando llega al estado estacionario se expresa por :

$$\frac{dC_{E.S}}{dt} = k_1 C_E C_S - (k_2 + k_3) C_{E.S} = 0 \quad (126)$$

y la rapidez de formación de producto ocurre por :

$$\frac{dC_P}{dt} = k_3 C_{E.S} \quad (127)$$

sustituyendo el valor de C_E de la ecuación 125 en la 126 :

$$k_1 (C_E^0 - C_{E.S}) C_S - (k_2 + k_3) C_{E.S} = 0 \quad (128)$$

resolviendo:

$$r = \frac{k_3 C_E^0 C_S}{K_m + C_S} \quad (129)$$

Donde $K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$.

Para el inicio de la reacción :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_m} + \frac{K_m}{r_m} \frac{1}{C_S} \quad (130)$$

La ecuación 130 expresa el comportamiento de las reacciones enzimáticas según el mecanismo Michaelis-Menten.

Las reacciones enzimáticas se ven afectadas por diversas variables las más comunes son :

1. La inhibición por retroalimentación, en la etapa final del mecanismo se acumula el producto y también el intermediario, por lo cual la reacción se hace lenta, en algunos casos el producto se enlaza con el sitio activo y la reacción se inhibe.

2. La temperatura. Se ha dicho con anterioridad que el aumento de temperatura normalmente aumenta la rapidez de una reacción; pero en el caso de reacciones enzimáticas así ocurre hasta cierto valor de temperatura llamado valor óptimo y luego se inicia la desactivación de la enzima con la consecuente disminución de la rapidez al aumentar la temperatura.

3. El pH. Los grupos catalíticos son casi siempre ionizables, su estado de ionización depende del pH. Si un grupo catalítico se ioniza fuertemente es casi imposible formar un estado de transición normal y el camino para la reacción será bloqueado.

4. Efecto de orientación y proximidad. El enlace entre los sitios activos y el sustrato no solo depende de que estén en contacto por un largo período, también depende de la orientación del sustrato respecto al sitio activo.

Por otro lado existe la inhibición enzimática en la que se supone a la reacción global como consecuencia de dos paralelas y mediante un análisis análogo al de la reacción catalizada :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_m} + \frac{K_m}{r_m} + \frac{C_I}{K_I} \frac{1}{C_S} \quad (131)$$

Donde K_I es la constante de inhibición y C_I la concentración de inhibidor.

La inhibición enzimática tiene aplicación en la regulación del metabolismo, en la fabricación de insecticidas (sus efectos letales se deben a la inhibición de enzimas) y antibióticos. Las enzimas se distinguen de otros catalizadores por su alta especificidad pues distinguen inclusive entre isómeros ópticos. Las aplicaciones de la catálisis enzimática se resume fácilmente :

"LAS ENZIMAS SON LOS AGENTES RESPONSABLES DE LA VIDA"

Catálisis heterogénea.

La catálisis heterogénea es aquella que se realiza en dos o más fases, siendo los casos más comunes los sistemas sólido fluido (gas y/o líquido).

Los catalizadores sólidos se clasifican en conductores aislantes y bifuncionales.

Los catalizadores conductores son metales como el hierro, el cobre, el titanio, el níquel, el tungsteno, el platino, etc; y los semiconductores son óxidos metálicos no estequiométricos.

Los catalizadores conductores originan en el mecanismo de la reacción especies de tipo radical.

Los catalizadores aislantes son óxidos estequiométricos con carácter ácido o básico desde el punto de vista de Brönsted, dentro de ésta categoría se encuentran las zeolitas y la alúmina.

Los catalizadores bifuncionales están constituidos por una parte conductora y otra no conductora pero ácida (o básica).

Lo anterior indica que en los catalizadores sólidos hay un factor de conductividad eléctrica y otro de acidez.

Los catalizadores sólidos deben tener ciertas características como son : una buena actividad, alta selectividad, alta superficie específica, estabilidad y alta resistencia mecánica.

Se define como actividad a la cantidad de reactante por unidad de tiempo que entra en contacto con una cierta masa de catalizador a temperatura, presión y alimentación conocidas.

En un sistema reaccionante es común que varias reacciones ocurran simultáneamente y por tanto que se obtengan varios productos. La selectividad es la cantidad obtenida de un producto específico en relación al total del reactivo transformado.

La superficie específica de un material poroso, es la suma de las superficies interna y externa de los poros, expresada por gramo de material.

La resistencia mecánica de un material, es la resistencia a sufrir deformaciones cuando a dicho material se le somete a fuerzas de contracción, torsión, etc.

Un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen invariables ante la presencia de venenos catalíticos que son sustancias que se adsorben con fuerza y de preferencia en el catalizador y que interrumpen la reacción.

Aún cuando por definición el catalizador se regenera espontáneamente, su actividad decrece en función del tiempo, es decir, se desactiva debido a la presencia de impurezas en los reactivos, por lo que con frecuencia se recurre a procesos de reactivación para la regeneración del catalizador. Existen varias técnicas de regeneración las más comunes son la desorción, el quemado y la reacción química, su aplicación depende del tipo de desactivación.

Por su constitución los catalizadores sólidos se clasifican en mäsicos y soportados.

Los catalizadores mäsicos se preparan por gelación o precipitación la cual consiste en hacer reaccionar una solución de nitrato del metal deseado con una solución básica, se seca el gel formado y se trata a cierta temperatura hasta obtener su óxido. Si se desea al metal en forma reducida, al óxido se le deja en corriente de hidrógeno hasta su completa reducción.

Los catalizadores soportados se preparan por impregnación, los pasos a seguir son :

1. Evacuar por tratamiento térmico al material que servirá como soporte.
2. Se ponen en contacto el material de soporte y una solución de la sal que origine al material activo deseado hasta que dicho material se adsorba.
3. Se separa al sólido de la solución.
4. Se elimina al solvente restante del catalizador.
5. Se somete al catalizador a tratamiento térmico para obtener el óxido deseado. Si se quiere al material reducido, se le somete a reducción en corriente de hidrógeno.

Los catalizadores soportados también utilizan como soporte resinas de intercambio iónico lo que ha permitido la transformación de algunas reacciones catalizadas homogéneamente en reacciones con

catálisis heterogénea .

En los sistemas heterogeneos la forma usual de operación es que el ó los reactivos fluyan sobre una capa de catalizador y las etapas que se involucran en le mecanismo son :

1. La transferencia de los reactivos a través de la masa de fluido hacia la superficie del catalizador por difusión.
2. La difusión de reactivos dentro del catalizador.
3. La adsorción de reactivos con o sin disociación.
4. La reacción química en los sitios activos.
5. La desorción de productos.
6. La transferencia de los productos hacia el exterior de catalizador.
7. La transferencia de los productos de la superficie del catalizador hacia la masa del fluido.

Simultáneamente se presenta la reacción no catalizada en la masa de fluido; aunque ésta resulta mínima comparada con la catalizada. Las etapas 1, 2, 6 y 7 son procesos físicos que deben minimizarse llevando a un mínimo las resistencias que los ocasionan.

Las resistencias a las transferencias de masa y calor, se eliminan si se trabaja a elevada masa velocidad cuando se trata de operación a flujo continuo ó con óptima agitación cuando se opere un sistema discontinuo.

Los efectos difusionales de reactivos y productos dentro del catalizador se eliminan si se emplean catalizadores de tamaños óptimos.

Los efectos causados por impurezas y actividad inestable del catalizador son reducidos por uso continuo del catalizador hasta alcanzar un estado de operación estable.

Por su parte la adsorción tiene un papel relevante dentro de la catálisis heterogénea.

Al fenómeno de concentración de una sustancia sobre otra se le conoce como adsorción. La adsorción puede ser de tipo física o química.

La adsorción física es similar a la condensación, las fuerzas de atracción entre las moléculas son del tipo Vander Waals, el calor desprendido durante el proceso es muy bajo. El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que se aumenta la temperatura de trabajo, y es muy pequeño por encima de la temperatura crítica del componente que se adsorbe, es decir el adsorbente.

La adsorción química presenta fuerzas del mismo tipo que las de unión entre átomos y moléculas, en ésta categoría se encuentran dos clases : la adsorción química activada, donde la rapidez de adsorción aumenta con la temperatura, y la adsorción química no activada que no sufre modificación con un aumento de temperatura.

En un proceso de adsorción a temperatura constante se llama isoterma de adsorción a la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida en cualquier instante y la cantidad adsorbida una vez alcanzado el equilibrio.

En general se observan cinco tipos de isotermas de adsorción. (fig. 9). La fisisorción puede ser representada por las cinco.

La isoterma tipo I se llama isoterma de Langmuir. Su ecuación se deriva de los trabajos que Langmuir realizó sobre adsorción química de algunos gases. Para su deducción partió de algunos postulados planteados por él mismo y conocidos con su nombre :

1. Superficie para adsorción con la misma posibilidad de adsorber
2. No hay interacción entre moléculas adsorbidas
3. Toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo
4. El grado de adsorción puede ser a lo sumo en una monocapa.

Con éste antecedente, Langmuir propone que en un sistema de adsorción las moléculas del adsorbato chocan continuamente en el adsorbente y una fracción de ellas se adhiere, pero debido a sus energías cinética, rotacional y vibracional las moléculas se desprenden estableciéndose un equilibrio. La rapidez de adsorción por unidad de superficie será proporcional a la fracción descubierta :

$$v = \frac{Kp}{k' + Kp} = \frac{v_{\infty}}{1 + Kp} \quad (132)$$

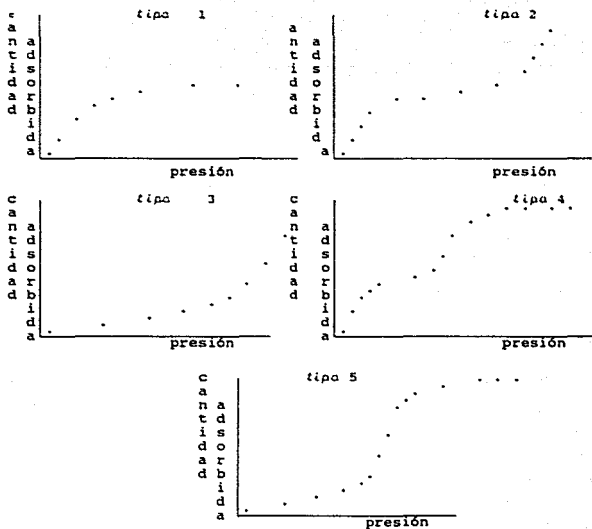


Figura 9. Isotermas de adsorción.

donde "K" es la constante de equilibrio.

La fracción adsorbida "θ" es igual a la relación entre todas aquellas propiedades que puedan relacionarse con el volumen "v"

Aun cuando el trabajo de Langmuir fué hecho para adsorción química es aplicable también a la física y más aún, los trabajos originales de adsorción se hicieron para gases pero se ha extrapolado a soluciones líquidas con muy buenos resultados, en tales condiciones para el caso de Langmuir el modelo quedó :

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} = \frac{Y}{Y_M} \quad (133)$$

que por simple algebra puede modificarse a :

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{KY_M C} + \frac{1}{Y_M} \quad (134)$$

Anterior y posteriormente a los trabajos de Langmuir se han derivado otros modelos muchos de ellos empíricos por mencionar alguno tenemos : la isoterma de Temkin, la de Freundlich ($y=kP^{1/n}$ para gases y $y=kC^{1/n}$ para soluciones).

La explicación propuesta para las isotermas tipo II y III es la adsorción en multicapas la ecuación representativa de ellas es la derivada por Brunauer, Emmet y Teller conocida como isoterma de BET. En ella se acepta una primera adsorción en una monocapa (obediente de casi todos los postulados de Langmuir); pero posterior a la primera adsorción se presentan n adsorciones más que como consecuencia propician interacciones entre las moléculas adsorbidas.

De esta manera el modelo de BET queda representado por la ecuación :

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_0 C} \frac{P}{P_0} + \left(\frac{C-1}{V_0 C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (135)$$

"v" es el volumen del gas adsorbido a las condiciones P y T. "c" es una constante que relaciona la energía de adsorción de la primera capa y el cambio de entalpía de vaporización :

$$c = e^{\left(\frac{E_1 - \Delta H_{\text{vap}}}{RT}\right)} \quad (136)$$

E_1 , es el calor de adsorción de la primera capa, ΔH_{vap} , es el calor de condensación del gas.

Al igual que la isoterma de Langmuir, el modelo de BET se ha adaptado a soluciones líquidas^(2*), en tales casos las condiciones planteadas se aplican al equilibrio de saturación de la solución, es decir la constante de equilibrio considerada es la de saturación del solvente con el soluto a la temperatura de trabajo y el ΔH implicado en la constante c, es el de cristalización del soluto. La ecuación resulta ser :

$$\frac{C}{(C_0 - C)v} = \frac{1}{v_0 c} \frac{C}{C_0} + \left(\frac{c-1}{v_0 c}\right) \frac{C}{C_0} \quad (136')$$

Las isotermas tipo IV y V se explican por una adsorción en multicapas con condensación del gas en el adsorbente.

En el mecanismo de una reacción catalizada heterogeneamente, cuando todos los procesos de carácter físico han sido eliminados, puede procederse a la búsqueda de la etapa determinante que ahora es

* Ewing W.W. y Liu J.F., Journal of Colloid Science, 1953.

de carácter químico y con su encuentro se hallará también la expresión de la rapidez de reacción.

En general ésta rapidez es representada por una combinación de tres términos ,el término cinético,el término de potencial químico y un término de adsorción arreglados así:

$$r = \frac{(\text{término cinético})(\text{término potencial})}{(\text{término de adsorción})^n} \quad (137)$$

TÉRMINO DE POTENCIAL. El potencial monitor en cualquier rapidez de reacción cumple con la condición de de ser cero en el equilibrio, donde la constante de equilibrio "K" se representa por una razón entre actividades entre productos y reactivos.

TÉRMINO CINÉTICO. El término cinético involucra la llamada constante de rapidez k, el número de sitios activos X y una constante L característica de las propiedades del catalizador.más comunes.

TÉRMINO DE ADSORCIÓN. Cuando todos los reactivos, productos, e inertes presentes en la reacción son adsorbidos, el término general de adsorción es :

$$[1+K_1C_1+ K_2C_2 +K_3C_3 +K_4C_4 +K_5C_5 +K_6C_6]^n \quad (138)$$

El exponente "n" tiene equivalencia con el número de sitios activos adyacentes involucrados.

Según se sustituye cada uno de los términos en la ecuación 137 por el correspondiente acorde a la figura 12.

La etapa controlante depende del tipo de reacción, los cuatro casos más comunes son:



en los cuales según Hougen se pueden presentar pueden presentar 18 formas de etapa controlante :

A.Reacción con adsorción molecular de reactivos y productos con o sin disociación de cualquier especie en la adsorción.

- a.Adsorción de A controlante .
- b.Adsorción de B controlante .
- c.Desorción de R controlante .

d.Reacción superficial controlante.

B.Reacción con adsorción atómica de A, B, R y S están molecularmente adsorbidos.

- e.Adsorción de A controlante (con disociación)
- f.Adsorción de B controlante .
- g.Desorción de R controlante (o S) .
- h.Reacción en la superficie controlante

C.El reactivo B no es adsorbido, A, R y S son adsorbidos molecularmente

- i.Adsorción de A controlante .
- j.Desorción de R controlante .
- k.Reacción superficial controlante .

D.Reactivo B no adsorbido, A atómicamente adsorbido, R y S molecularmente adsorbidos

- l.Adsorción de A controlante .
- m.Desorción de R controlante .
- n.Reacción superficial controlante .

E.Reactivo A no adsorbido , B , R y S molecularmente adsorbidos

- o.Impacto de A controlante .
- p.Desorción de R controlante .
- q.Adsorción de B controlante .

F.Reacción no catalizada.

- r.Reacción homogénea .

El empleo de las figuras 10, 11, 12 y 13 (*) en la aplicación de etapa controlante es una ayuda efectiva para la formulación de la rapidez a partir del mecanismo propuesto para una reacción.

Por ejemplo; en una reacción como la dada en la ecuación 140 : A \longleftrightarrow R + S, con un mecanismo tipo A (adsorción de A, reacción superficial, desorción de R y S), etapa controlante tipo a (reacción superficial controlante), la obtención de la rapidez sin uso de las figuras 10 a 13 se hará por planteamiento del mecanismo y solución de

* Hougen O.A y Yang K.H., Chem. Eng. Progress, 1950.

TÉRMINO DE POTENCIAL



Adsorción de A

controlante : $C_A - C_R/K$, $C_A - C_A C_R/K$, $C_A - C_R/(K C_B)$, $C_A - C_S C_R/(K C_B)$

Adsorción de B

controlante : 0, 0, $C_B - C_R/(K C_A)$, $C_B - C_S C_R/(K C_A)$

Desorción de R

controlante : $C_A - C_R/K$, $C_A/C_S - C_R/K$, $C_A C_B - C_R/K$, $C_A C_B/C_S - C_R/K$

Reacción superficial

controlante : $C_A - C_R/K$, $C_A - C_S C_R/K$, $C_A C_B - C_R/K$, $C_A C_B - C_S C_R/K$

Impacto de A controlante, A no adsorbido, reacción homogénea

controlante : $C_A - C_R/K$, $C_A - C_S C_R/K$, $C_A C_B - C_S/K$, $C_A C_B - C_S C_R/K$

Figura 10. Término de potencial para la ecuación 137.

TÉRMINO CINÉTICO

Multiplicar cada uno de los términos por L^n , excepto en la reacción homogénea.

Adsorción de A controlante	k_A
Adsorción de B controlante	k_B
Desorción de R controlante	$k_R K$
Adsorción de A controlante con disociación	$(w/2)k_A$
Impacto de A controlante	$k_A k_B$
Reacción homogénea controlante	k

Reacción superficial controlante :

REACCIÓN $A \rightleftharpoons R$ $A \rightleftharpoons R + S$ $A + B \rightleftharpoons R$ $A + B \rightleftharpoons R + S$

Sin disociación: $k_X k_A$, $k_X w k_A$, $k_X w k_A k_B$, $k_X w k_A k_B$

Con disociación de A: $k_X w k_A$, $k_X w k_A$, $k_X w (w-1) k_A k_B$, $k_X w k_A k_B$

B no adsorbido : $k_X k_A$, $k_X w k_A$, $k_X k_A$, $k_X w k_A$

B no adsorbido,

A disociado : $k_X w k_A$, $k_X w k_A$, $k_X w k_A$, $k_X w k_A$

w es un parámetro relacionado con las propiedades del catalizador.

Figura 11. Término cinético para la ecuación 137

EXPONENTES EN EL TÉRMINO DE ADSORCIÓN

Adsorción de A controlante sin disociación	n = 1
Desorción de R controlante	n = 1
Adsorción de A controlante con disociación	n = 2
Impacto de A sin disociación $\lambda + B \rightleftharpoons R$	n = 1
Impacto de A sin disociación $\lambda + B \rightleftharpoons R + S$	n = 1
Reacción homogénea	n = 0

Reacción superficial controlante :

REACCIÓN	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R+S$	$A+B \rightleftharpoons R$	$A+B \rightleftharpoons R+S$
No hay disociación de A	1	2	2	2
Disociación de A	2	2	3	3
Disociación de λ , (B no adsorbido)	2	2	2	2
No hay disociación de A (B no adsorbido)	1	2	1	2

Figura 12. Exponente en el término de adsorción en la ecuación 137.

REPLAZO EN LOS TÉRMINOS DE ADSORCIÓN

REACCIÓN $A \rightleftharpoons R$ $A \rightleftharpoons R+S$ $A+B \rightleftharpoons R$ $A+B \rightleftharpoons R+S$

Adsorción de A
controlante

reemplazar $C_A K_A$ por: $\frac{K_A C_R}{K}$ $\frac{K_A C_R C_S}{K}$ $\frac{K_A C_R}{K C_R}$ $\frac{K_A C_R C_S}{K C_B}$

Adsorción de B
controlante,

reemplazar $C_B K_B$ por: 0 0 $\frac{K_B C_R}{K C_A}$ $\frac{K_A C_R C_S}{K C_A}$

Desorción de R
controlante,

reemplazar $C_R K_R$ por: $K K_R C_A$ $\frac{K K_B C_A}{C_S}$ $K K_A C_B$ $K K_R \frac{C_R C_S}{C_A}$

Adsorción de A
controlante,

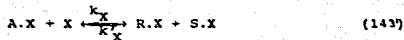
con disociación de A: $(\frac{K_A C_R}{K})^{1/2}$ $(\frac{K_A C_R C_S}{K})^{1/2}$ $(\frac{K_A C_R}{K C_R})^{1/2}$ $(\frac{K_A C_R C_S}{K C_B})^{1/2}$

Si se presenta el equilibrio de la adsorción de A con disociación de la misma reemplazar $C_A K_A$ por $(K_A C_A)^{1/2}$, y proceder en forma similar para cada componente. Cuando A no se adsorbe, sustituir $K_A C_A$ por cero y proceder en forma similar para cada componente.

Figura 13. Replazo en el término de adsorción en la ecuación 137

las ecuaciones resultantes.

Sea X los sitios activos vacíos entonces



cada reacción tiene un equilibrio :

$$K_A = \frac{C_{A.X}}{C_A C_X} = \frac{k_A}{k'_A} \quad (145)$$

$$K_X = \frac{C_{R.X} C_{S.X}}{C_{A.X} C_X} = \frac{k_X}{k'_X} \quad (145')$$

$$K'_R = \frac{C_R C_X}{C_{R.X}} = \frac{k_R}{k'_R} \quad (146)$$

$$K'_S = \frac{C_S C_X}{C_{S.X}} = \frac{k_S}{k'_S} \quad (146')$$

como la primer etapa es la etapa controlante, el resto alcanza el

equilibrio rápidamente :

$$r = k_A C_A C_X - k_A' C_A \cdot X \quad (147)$$

de los diferentes equilibrios tenemos :

$$C_{A \cdot X} = \frac{C_{R \cdot X} C_S \cdot X}{K_X C_X} \quad (148)$$

$$C_{R \cdot X} = \frac{C_R C_X}{K_R'} = K_R C_R C_X \quad (149)$$

$$C_{S \cdot X} = \frac{C_S C_X}{K_S'} = K_S C_S C_X \quad (150)$$

Donde K_A , K_X , $K_S' = 1/K_S$, y $K_R' = 1/K_R$; son las constantes de los equilibrios en las ecuaciones 143 a 146.

Sea L el número de sitios activos, tenemos que :

$$L = C_{A \cdot X} + C_{R \cdot X} + C_{S \cdot X} + C_X \quad (151)$$

$$C_X = \frac{L}{\left(1 + \frac{C_R C_S}{K_S' K_X K_R'} + K_R C_R + K_S C_S \right)} \quad (152)$$

$$r = \frac{k_A L (C_A - C_R C_S / K_X K_R' K_S')}{\left(1 + \frac{C_R C_S}{K_S' K_X K_R'} + K_R C_R + K_S C_S \right)} \quad (153)$$

$$\text{Como } K = K_A K_X K_R K'_S \rightarrow K_X K'_R K'_S = \frac{K}{K_A}$$

Entonces :

$$r = \frac{k_A L (C_A - C_R C_S / K)}{(1 + \frac{K_A C_R C_S}{K} + K_R C_R + K_S C_S)} \quad (154)$$

de las figuras 10, 11 12 y 13 tenemos :

Término de potencial : $C_A - C_R C_S / K$

Término de adsorción: cambiar $K_A C_A$ por $\frac{K_A C_R C_S}{K}$

Exponente : $n = 1$.

Por tanto se tiene para la rapidez la misma ecuación que la 154 :

$$r = \frac{k_A L (C_A - C_R C_S / K)}{(1 + \frac{K_A C_R C_S}{K} + K_R C_R + K_S C_S)}$$

Aún cuando las reacciones químicas no siempre son tan sencillas el fundamento de su mecanismo es el hasta aquí tratado.

Para procesar los datos experimentales de una catálisis heterogénea, generalmente se utiliza el método diferencial en sus dos modalidades : diferencial tradicional y rapidez inicial ambos con ligeras modificaciones.

Para la aplicación del método de rapidez inicial se procede en la forma ya descrita, después de obtener los valores de rapidez inicial, construir la gráfica C^o (ó P^o) vs. r^o y de la comparación entre la figura generada según la ecuación obtenida en cada caso de etapa determinante, y la forma de la gráfica de los datos experimentales se identifica la etapa que controla' a la reacción.

Por ejemplo; para la reacción de la ecuación 140 con un mecanismo según las ecuaciones 143 a 146, en cada caso de etapa controlante las ecuaciones que se obtienen son :

1. La adsorción de A es la etapa que controla:

$$r = \frac{k_A L (C_A - C_R C_S / K)}{\left(1 + \frac{K_A C_R C_S}{K} + K_R C_R + K_S C_S \right)}$$

$$r^o = k C_A^o = a_1 C_A^o \quad (155)$$

2. La reacción superficial es la etapa determinante :

$$r = \frac{K_A k_X L (C_A - C_R C_S / K)}{\left(1 + K_A C_A + K_R C_R + K_S C_S \right)^2} \quad (156)$$

$$r^o = \frac{k C_A^o}{(1 + K_A C_A)^2} = \frac{a_2 C_A^o}{(1 + a_3 C_A^o)^2} \quad (157)$$

3. La desorción de R (o S) es la etapa controlante :

$$r = \frac{k_R L (C_A/C_S - C_S/K)}{(1 + K_A C_A + K_S C_S + K K_R C_A/C_S)} \quad (158)$$

$$r^0 \approx K'_R L = a_4 \quad (159)$$

Donde a_1 , a_2 , a_3 y a_4 son constantes.

La forma de las gráficas generadas por las ecuaciones es
Las figuras generadas según estas ecuaciones son :

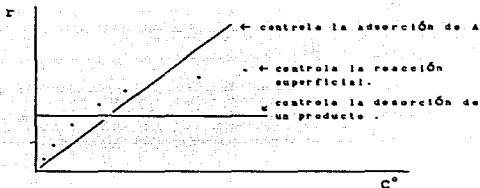


Figura 14. Trazo para la identificación de la etapa determinante, por el método de rapidez inicial en una reacción catalizada heterogeneamente.

Otra manera de lograr la identificación de la etapa controlante en una reacción catalizada heterogeneamente consiste en tomar datos a conversiones menores al 10% para poder despreciar de la rapidez, el término que origina la reacción reversible, para que no haya interferencia debida a productos, luego se siguen los pasos del

método diferencial tradicional para encontrar suficientes valores de rapidez a distintos de concentración; posteriormente se modifican algebraicamente las ecuaciones de rapidez para cada uno de los casos de etapa controlante de tal suerte que se logre una función de $\frac{C_A}{F}$.

Por ejemplo; para el mismo caso de la reacción $A \longrightarrow R+S$, al aplicar lo antes mencionado las ecuaciones 154, 156 y 158 cambian a :

1. La adsorción de A es la etapa que controla :

$$\frac{C_A}{F} = \frac{1}{k_A L} + \frac{K_A C_R C_S}{K K_A L} + \frac{K_R C_R}{k_A L} + \frac{K_S C_S}{k_A L} \quad (160)$$

2. La reacción de A adsorbido es la etapa determinante :

$$\left(\frac{C_A}{F}\right)^{1/2} = \frac{1}{k_A L K_A} + \frac{K_A C_A}{K K_A L} + \frac{K_R C_R}{K L K_A} + \frac{K_S C_S}{K L K_A} \quad (161)$$

3. La desorción de R es la que controla :

$$\frac{C_A}{F} = \frac{1}{k_R L} + \frac{K_A C_A}{K_R L} + \frac{K_S C_S}{k_R L} + \frac{K K_R C_A}{K_R L C_S} \quad (162)$$

Con los datos de C_A se generan los de C_R y C_S , luego se ajustan por mínimos cuadrados a cada una de las ecuaciones, el ajuste con menor dispersión se toma como el correcto. En éste procedimiento se descartan aquellas ecuaciones donde resulten constantes negativas porque carecen de significado físico.

METODOLOGIA DE TRABAJO

El trabajo experimental en los laboratorios de las asignaturas teórico-prácticas en la Facultad de Química consta de tres puntos :

1. Trabajo de prelaboratorio .

Previo a cada sesión de trabajo, el alumno debe preparar la práctica a realizar. Dicha preparación consiste en una revisión bibliográfica del tema que trate la práctica, para una mejor comprensión y aprovechamiento de la experiencia, así como la revisión del desarrollo de la técnica experimental de la misma para que se familiarice con los aparatos y/o técnicas que se requieran .

2. Trabajo experimental.

Es el trabajo dentro del laboratorio, el alumno desarrolla el experimento según las indicaciones del manual de prácticas, las indicaciones de su profesor y sus aportaciones personales.

3. Trabajo de post-laboratorio.

Mejor conocido como informe. El trabajo de post-laboratorio consiste en el análisis de datos obtenidos directamente en el laboratorio para llegar a resultados concretos y de ellos a conclusiones.

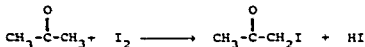
Con base en el programa de la asignatura "Cinética Química y Catálisis (1717)", los tres puntos antes mencionados, el tiempo de que se dispone en cada sesión de laboratorio según el plan de estudios de la licenciatura en Ingeniería Química y los recursos del laboratorio 108 de la Facultad de Química (equipo y reactivos), se formularon los protocolos para el laboratorio de tal materia y a continuación se presentan :

EXPERIENCIA 1

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE YODACIÓN DE ACETONA

OBJETIVO.

En ésta experiencia el alumno determinará el orden y constante de rapidez de la reacción de yodación de acetona ;



que tiene una rapidez :

$$r = k_n C_{\text{Acet}}^\beta \cdot C_{\text{I}_2}^\alpha$$

Se aplicará técnica experimental de aislamiento de Ostwald al yodo por lo cual :

$$r = k_{ps} C_{\text{I}_2}^\alpha$$

y se empleará método integral al análisis de datos.

Además se verificará la validéz de hacer la interpretación de datos de una propiedad Z de reactivo diferente a la concentración, cuando estas son proporcionales. La propiedad escogida es la absorbancia (D), debida a la presencia de yodo en la mezcla reaccionante, dicha absorbancia disminuye con el curso del tiempo; así que el seguimiento de la reacción se hará por una técnica fotocolorimétrica.

PRELABORATORIO.

Para un mejor aprovechamiento de la experiencia se revisan los conceptos de : cinética química, orden y constante de rapidez, método de aislamiento de Ostwald e interpretación de datos cinéticos por el método integral. Y se hace un resumen.

LISTA DE REACTIVOS MATERIAL Y EQUIPO

Solución acuosa de acetona 0.5M	10 vasos de pp. de
" " " cloruro de sodio 0.2M	250 ml.
" " " buffer de fosfatos pH 7	Cronómetro
" " " yodo yodurado 0.0002, 0.2M	Espectrofotómetro
Agua destilada	Spectronic 20

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL

1. Se calibra el aparato a una longitud de onda de 350 nm., con agua destilada como blanco.

2. Experimento.

a) en un vaso de pp. perfectamente limpio y seco (vaso A), se ponen 50 ml de acetona. En otro vaso (vaso B), se mezclan : solución Buffer 25 ml, 15 ml de agua destilada y 10 ml. de solución de yodo yodurado. Se agregan los contenidos de ambos vasos en un tercero y se e inicia el conteo de tiempo.

b) 10 segundos después de haber empezado la reacción, se toma una muestra de la mezcla en una de las celdas y se lee su porcentaje de transmitancia. Se tira la muestra y a un minuto de haber iniciado la reacción se toma otra muestra y se lee su porcentaje de transmitancia. Se repite la operación a los 1.5, 2, 2.5, etc. hasta tener un juego de 10 parejas de datos tiempo t, porcentaje de transmitancia %T (que posteriormente se transformará a absorbancia).

c) se repite el procedimiento con la mezclas :

MEZCLA	VASO A		VASO B		YODO YODURADO 0.0002-0.2 M
	ACETONA (0.5M)	AGUA DEST.	BUFFER pH 7	AGUA DEST.	
1	50ml	0ml	25ml	15ml	10ml
2	40ml	10ml	"	"	"
3	30ml	20ml	"	"	"
4	20ml	30ml	"	"	"
5	10ml	40ml	"	"	"

Curva de calibración .

Se preparan las siguientes soluciones :

I_2 -KI 1 ml 2 ml 3 ml 4 ml 5 ml
(0.0002,0.2M)

Agua destilada 99 ml 98 ml 97 ml 96 ml 95 ml

se determina la absorbancia de cada una de las soluciones anteriores.

MANEJO DE DATOS

1. Se construye la tabla y se traza la gráfica para la curva de calibración. Se evalúa el factor cb de la ley de Beer.

2. Para cada mezcla de reacción :

a) Se convierten las lecturas de tT a absorbancia D .

Se generan las tablas y gráficas :

Tabla : Corrida #
T(C) — pH — , μ — , $C_{I_2}^0$ — , $C_{Acet.}^0$ — , D^0 —

t (min)	tT	D	LnD	1/D	k'ps0 (abs/min)	k'ps1 (1/min)	k'ps2 (1/min/abs)

Gráficas: t vs. D , t vs LnD y t vs. $1/D$

para hacer el estudio analítico y gráfico del método integral por absorbancias.

b) Se aplica regresión a cada una de las gráficas y aquella donde el valor absoluto del coeficiente de regresión sea mas cercano a la unidad será la representativa del orden correcto.

La absorbancia inicial se puede obtener de la curva de calibración o de la gráfica representativa (aquella cuya dispersión de puntos sea menor) cada una de ellas puede expresarse en forma de una recta :

orden	Ecuación
	$Y = M X + B$
0	$D_t = -k'ps0 t + D^0$
1	$LnD_t = -k'ps1 t + LnD^0$
2	$1/D_t = k'ps2 t + 1/D^0$

- d) Luego, se convierte la absorbancia D a concentración C y análogo al estudio por absorbancias se hace el estudio por concentraciones.
- e) Con el dato cb se asignan de concentración a las constantes calculadas con absorbancias k'_{psa} y se comparan con las calculadas con concentraciones k_{psa} .
- f) se calcula la constante de orden global y el orden respecto a acetona si $k_{psa} = k_n C_{acet}^n$, para ello se hacen la tabla y gráfica :

Tabla :

MEZCLA	k_{psa}	C_{acet}	$\text{Log} k_{psa}$	$\text{log} C_{acet}^0$
-	-	-	-	-

Gráfica : $\text{log}(C_{acet})$ vs. $\text{log}(k_{psa})$

la gráfica cumple con la ecuación :

$$\text{Log}(k_{psa}) = \text{log}(k_n) + n \text{Log}(C_{acet}^0)$$

CUESTIONARIO

1. Defina los términos :

Cinética química, orden de reacción, constante de rapidez de reacción.

2. ¿En qué consiste la técnica de desbordamiento y en la práctica realizada para qué se aplicó ?

3. Explique en qué consiste el método integral para interpretación de datos cinéticos.

4. ¿Qué otra técnica de seguimiento podría emplear en el monitoreo de la reacción estudiada ?

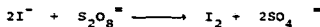
5. ¿Se ve afectado el orden de reacción si el análisis de datos se hace con absorbancias en lugar de concentraciones ?

EXPERIENCIA 2

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE YODURO POR PERSULFATO

OBJETIVO.

En ésta experiencia el alumno determinará los órdenes parciales y la constante de rapidez en la reacción de oxidación de ión yoduro por ión persulfato :



que tiene una rapidez :

$$r = k_n c_{\text{I}^-}^\beta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^\alpha$$

Experimentalmente se aplicará aislamiento al persulfato por lo cual :

$$r = k_{ps} c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^\alpha$$

Se hará el seguimiento por técnica fotocolorimétrica, debido a que se presentará un aumento en el color de la mezcla de reacción por la aparición gradual de yodo, por lo cual la concentración de reactivo aislado, será proporcional a la diferencia de absorbancias al infinito y al tiempo de registro:

$$C_{S_2O_8} = \frac{(D_{\infty} - D)}{cb}$$

El análisis de datos experimentales se hará por el método diferencial.

PRELABORATORIO

Para un mejor aprovechamiento se revisa el tema : análisis de datos cinéticos por el método diferencial, y se hace un resumen.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada			
Solución acuosa de	nitrato de potasio	1M	15 vasos de pp.
"	"	" persulfato de potasio	de 250ml
"	"	0.0002M	Cronómetro
"	"	yodo-yodurado	0.0002-0.2M
"	"	" yoduro de potasio	1M
			Espectrofotómetro
			Spectronic 20.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. Se calibra el aparato a 350 nm. con agua destilada como blanco.
2. En un vaso de pp. limpio y seco (vaso A) se ponen 50 ml. de yoduro de potasio 1M. En otro vaso (vaso B), se mezclan 40 ml de agua destilada y 10 ml de persulfato de potasio. El contenido de ambos vasos se mezcla en un tercero al mismo tiempo que se empieza a registrar el tiempo. Se agita para homogenizar.

Al medio minuto de haber iniciado la reacción se toma una muestra y se determine su τ , se tira la muestra y al minuto de haber empezado la reacción se hace otra lectura con otra muestra. Se siguen tomando lecturas hasta tener un juego de 10 parejas (t , τ). LA ÚLTIMA MUESTRA NO SE TIRA, SE GUARDA, Y SE LE MIDE SU τ MEDIA HORA DE HABER INICIADO LA REACCIÓN; ÉSTE VALOR SE REGISTRA COMO τ AL TIEMPO INFINITO.

Se repite el paso 2 con las mezclas :

MEZCLA	VASO A		VASO B	
	YODURO DE POTASIO (1M)	NITRATO DE POTASIO (1M)	AGUA DEST.	PERSULFATO DE POTASIO 0.0002M
1	50ml	0ml	40ml	10ml
2	40ml	10ml	"	"
3	30ml	20ml	"	"
4	20ml	30ml	"	"
5	10ml	40ml	"	"

En las mezclas 2 ,3 y 4 las lecturas son cada minuto y en la 5 cada 2. Para registrar τ al infinito, se espera en las mezclas 1 y 2, 30 minutos, 3 y 4 50 minutos y en la 5 1.5 horas .

Se preparan las siguientes soluciones :

I_2 -KI	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
(0.0002,0.2M)					
Agua destilada	99 ml	98 ml	97 ml	96 ml	95 ml

se determina la absorbancia de cada una de las soluciones anteriores.

MANEJO DE DATOS

1. Se hace la curva de calibración.
2. Se transforman sus lecturas de t a absorbancia.
3. Para cada corrida :
 - a) Se construye la tabla y gráfica :

Tabla :

CORRIDA #				
T(C) _____	μ _____	$C \text{ } ^{\circ}$ _____	$C \text{ } ^{\circ} S_2O_8$ _____	D_{∞} _____
t (min)	$\%T$	D_t	$D_{\infty} - D_t$	

Gráfica t vs. $D_{\infty} - D$

de la gráfica se estima la curva según la tendencia de los puntos.

4. Con la aproximación por incrementos al método diferencial, se calcula la rapidez en diferentes parejas de puntos que se encuentren sobre la curva :

$$r' = \frac{(D_{\infty} - D_t)_1}{t_1} - \frac{(D_{\infty} - D_t)_2}{t_2}$$

$$\bar{D} = \frac{(D_{\infty} - D)_1 + (D_{\infty} - D)_2}{2}$$

5. Con 5 parejas (\bar{D} , r'), se construyen la tabla y gráfica del

método diferencial :

Tabla :

CORRIDA		Log r'	Log \bar{D}
r'	\bar{D}		
-	-	-	-

Gráfica : Log \bar{D} vs. Log r'

se evalúa el orden respecto a persulfato y la constante de pseudo-orden que tiene unidades de absorbancia, se asigna a la constante unidades de concentración :

$$k'_{ps\alpha} = \frac{k_{ps\alpha}}{(CB)^{1-\alpha}}$$

6 Con los datos de $k_{ps\alpha}$ de todas las corridas, se procede a encontrar el orden respecto a yoduro y el valor de la constante global, si la constante de orden aparente es :

$$k_{ps\alpha} = k_n C_I^{\alpha}$$

CUESTIONARIO

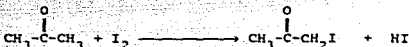
1. ¿Porqué en éste caso CS_{20S} es proporcional a la deferencia de absorbancia al infinito y al tiempo de registro ?
2. Explique en qué consiste el método diferencial y qué simplificación hizo para aplicarlo .
3. Describa el cálculo de órdenes parciales, total y constante de rapidez por el método integral para la reacción hoy estudiada .

EXPERIENCIA 3

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE YODACIÓN DE ACETONA

OBJETIVO.

En ésta experiencia el alumno determinará el pseudo-orden y la constante de pseudo-orden de rapidez en la reacción de yodación de acetona :



Se empleará la técnica experimental de aislamiento de Ostwald aplicada al yodo; y el seguimiento se hará por técnica fotocolorimétrica pues la coloración producida por el yodo disminuye al pasar el tiempo por lo cual la concentración de yodo C_t es proporcional a la absorbancia D_t .

La evaluación del orden respecto a yodo y la constante de rapidez, se hará por los métodos de rapidez inicial y tiempos de vida media.

PRELABORATORIO.

Para un mejor entendimiento de la experiencia 3 se revisa detalladamente el tema interpretación de datos cinéticos por los

métodos de tiempos de vida media y rapidez inicial. Y se hace un resumen.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada	12 vasos de pp. de 250 ml
Solución acuosa de acetona 0.5M	Cronómetro
Solución acuosa de buffer de fosfa pH 7	Espectrofotómetro Spectronic 20.
Solución acuosa de Cloruro de sodio 0.2M	
Solución acuosa de yodo-yodurado 0.0002 -0.2M	

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. Se calibra el espectrofotómetro a 350 nm

2.-Experimento.

a) En un vaso de pp. perfectamente limpio y seco (vaso A) se introducen 50 ml de Acetona(0.5M), en otro vaso se mezclan : cloruro de sodio(0.2M), 20 ml, Buffer (a pH 7) 25 ml. y 5 ml de yodo yodurado.

b) Se mezclan los vasos A y B en un tercer vaso y se inicia el conteo de tiempo

c) Se toma en la celda, una muestra de la mezcla reaccionante y se le hacen lecturas de % de transmitancia se tira la muestra y se repite la operación al medio minuto durante cinco minutos. " NO SE DEJE LA MUESTRA DENTRO DEL APARATO ". (Se inserta la muestra unos diez segundos antes de hacer la lectura para que la aguja se estabilice, se hace la lectura y se saca).

d) Se repite la técnica anterior con las soluciones 2 a 4 preparadas según la tabla:

TUBO	VASO A ACETONA (0.5M)	CLORURO DE SODIO (0.2M)	VASO B BUFFER (pH 7)	YODO YODURADO (0.0002,0.2M)
1	50ml	20ml	25ml	5ml
2	"	15ml	"	10ml
3	"	10ml	"	15ml
4	"	5ml	"	20ml

f) Curva de calibración; se preparan las siguientes soluciones :

I₂-KI 1 ml 2 ml 3 ml 4 ml 5 ml

(0.0002,0.2M)

Agua destilada 99 ml 98 ml 97 ml 96 ml 95 ml

se determina la absorbancia de cada una de las soluciones anteriores.

MANEJO DE DATOS.

1. Se transforman las lecturas de t de transmitancia $\%T$ a absorbancia D .
2. Para cada corrida se construyen la tabla y gráfica :

Tabla :

Corrida#		
T(°C) — pH — Fza. ómica — C _{I₂} ^o — C _{Aceton} ^o D ^o —		
t(min)	$\%T$	Dt
-	-	-

Gráfica : t vs. Dt

D^o será determinada en este caso de la curva de calibración.

3. Tiempos de vida media.

a) De la gráfica t vs. D_t , se estima el tiempo necesario para que la absorbancia sea igual a un medio de la absorbancia inicial; se denomina a éste tiempo, "primera mitad de la vida ó tiempo de vida media τ ". Se repite la operación en cada corrida.

b) Con los datos de tiempo de vida media y concentración de yodo para cada corrida, se hacen la tabla y gráfica correspondiente :

Tabla:
CORRIDA τ $C_{I_2}^0$ $\text{LOG}[\tau]$ $\text{LOG}[C_{I_2}^0]$

Gráfica :
Log τ vs. Log $C_{I_2}^0$

Dicha gráfica representa la relación :

$$\text{Log } \tau = \text{Log} \left[\frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha-1)k'_{ps}} \right] + (1 - \alpha) \text{Log}(C^0)$$

por lo cual de la pendiente se calcula el orden respecto a yodo (α) y de la ordenada al origen la constante de pseudo-orden k'_{ps} que tiene unidades de concentración.

4. Rapidez inicial

a) De las gráficas t vs D_t , se obtiene la rapidez inicial $r'0$:

$$r'0 = \frac{D^0}{0} - \frac{D_t}{t}$$

el punto (t, D_t) , se toma lo mas próximo posible al eje de las D_t 's.

b) Se construye la tabla rapidez iniciales y la gráfica correspondiente :

Tabla:

CORRIDA	Do	r'o	LOG[Do]	LOG[-r'o]
-	-	-	-	-

Gráfica:
LOG[Do] VS LOG [-r'o]

Debido a que la gráfica representa la relación :

$$\text{Log}(r^0) = \text{Log}(k_{ps}) + \alpha \text{Log}(C^0)$$

De la pendiente y ordenada al origen que resultan al ajustar los datos experimentales a una recta, se calcula el orden respecto a yodo (α) y la constante de rapidez k'_{ps} ésta constante tiene unidades de absorbancia, con la pendiente de la curva de calibración, se le asignan unidades de concentración y se compara con la determinada por tiempos de vida media.

CUESTIONARIO

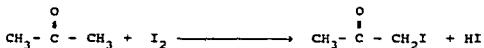
1. Indique en qué consiste cada uno de los métodos de análisis conocidos.
2. ¿Porqué solamente determinamos orden parcial respecto a yodo y constante de pseudo-orden?
3. Describa la técnica experimental a seguir para determinar orden total por los métodos hoy empleados.
4. ¿Qué es el tiempo de vida media ?
5. ¿Cómo se obtiene el orden respecto a la concentración ?

EXPERIENCIA 4

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE YODACIÓN DE ACETONA

OBJETIVO.

En ésta experiencia el alumno estimará el efecto que produce un cambio de temperatura en la rapidez de reacción de yodación de acetona.



Se empleará la técnica de aislamiento de Ostwald aplicada al yodo. El seguimiento se hará por fotolorimetría. La interpretación de los datos experimentales se hará por el método integral y la consideración de que la expresión de rapidez es :

$$r = k C_{\text{Acet}}$$

La evaluación del efecto de temperatura se hará por aplicación de la ley de Arrhenius y se estimará el cambio de entalpía, entropía y energía libre para la formación del complejo activado según la ecuación de Eyring.

PRELABORATORIO

Para mejor aprovechamiento de la experiencia 4 se revisan los temas :Ley de Arrhenius y ecuación de Eyring. Teoría de las colisiones.Y se hace un resumen.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada	15 vasos de pp. de 250 ml
Solución acuosa de Buffer a pH 7	Cronómetro
Solución acuosa de acetona 0.5M	Espectrofotómetro Spectronic 20
Solución acuosa de yodo-yodurado 0.0002,0.2M	Termómetro
	Baños a temperatura constante 5,10,15,20 y 30°C

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. Se calibra el aparato a 350nm con agua destilada como blanco.
2. En un vaso de pp. limpio y seco (vaso A) se ponen 50 ml de acetona 0.5M. En otro vaso (vaso B) se mezclan 25 ml de buffer de fosfatos a pH 7, 15 ml de agua destilada y 10 ml de solución de yodo-yodurado.
3. Se introducen los vasos A y B junto con un tercer vaso (C) en el baño a temperatura constante de 5°C, se espera unos 5 o 10 minutos para alcanzar el equilibrio térmico.

4. Se vierten los contenidos de los vasos A y B en el C al mismo tiempo que se hace funcionar el cronómetro (todas estas operaciones deben realizarse en un máximo de 20 segundos). Se toman lecturas de t de transmitancia cada 4 minutos.

5. Se repiten los pasos 2 a 4 según la tabla :

TUBOS #	TEMPERATURA (°C)	TOMAR LECTURAS CADA (MINUTOS)	TOMAR LECTURAS DURANTE (MINUTOS)
1	5	4	40
2	10	3	30
3	15	2	25
4	20	1	10
5	30	0.5	5

Se preparan las siguientes soluciones :

I ₂ -KI	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
(0.0002, 0.2M)					
Agua destilada	99 ml	98 ml	97 ml	96 ml	95 ml

se determina la absorbancia de cada una de las soluciones anteriores.

MANEJO DE DATOS.

1. Con los datos de curva de calibración se construyen la tabla y gráfica correspondientes. Se evalúa el valor de "cb" de la ley de Beer.

2. Con los datos absorbancia D_t y tiempo t por método integral gráfico y analítico se calcula el valor de la constante de rapidez de

pseudo-orden cero (orden respecto a yodo). Se asignan unidades unidades de concentración y se le transforma en constante de orden global 1.

3. Se construyen la tabla y gráficas efecto de temperatura sobre la rapidez de reacción :

Tabla :

TUBO	T(C)	T(K)	k'pso	k1	$\frac{Nhk1}{RT}$	$\frac{1}{T} (K^{-1})$	Lnk1	$Ln \frac{Nhk1}{RT}$
-	-	-	-	-	-	-	-	-

Gráficas:

1. $1/T$ vs $Lnk1$ y 2. $1/T$ vs $Ln \frac{Nhk1}{RT}$

La primer gráfica representa la ley de Arrhenius :

$$k = A e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)}$$

que linealizada se convierte en :

$$Ln(k) = Ln(A) - \frac{Ea}{RT}$$

Del ajuste de los datos experimentales a la ecuación anterior se evaluan de la primer gráfica obtener el valor del factor pre-exponencial y de la energía de activación (de la ordenada al origen y la pendiente obtenidas).

La segunda gráfica relaciona la temperatura y la constante de rapidez según la ecuación de Eyring :

$$\ln \frac{Nhk}{RTCo} \Delta u = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

Del ajuste de los datos experimentales a la ecuación anterior se evalúan los cambios de entalpía y entropía (también de la pendiente y ordenada al origen).

CUESTIONARIO

1. ¿Porqué no deja la celda con la mezcla de reacción dentro del aparato?
2. ¿Porqué todos los tubos son preparados con las mismas cantidades de reactivos ?
3. ¿Qué especie se está monitoreando por determinación de absorbancias?

EXPERIENCIA 5

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE YODURO POR PERSULFATO

OBJETIVO

En ésta experiencia el alumno evaluará el tipo de efecto de sal primaria en la reacción de oxidación de yoduro por persulfato :



que tiene una rapidez :

$$r = k_n C_{\text{I}^-} C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$$

Experimentalmente se aplicará aislamiento al persulfato por lo cual :

$$r = k_{ps} C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$$

Se hará el seguimiento por técnica fotocolorimétrica, debido a que se presentará un aumento en el color de la mezcla de reacción por la aparición gradual de yodo, por lo cual la concentración de reactivo aislado, será proporcional a la diferencia de absorbancias al infinito y al tiempo de registro:

$$C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \frac{(D_{\infty} - D)}{cb}$$

El efecto salino primario se evaluará por la modificación de Brønsted y Bjerrum a la teoría de las velocidades absolutas :

$$\text{Log } k_{\text{obs}} = \text{Log } k^{\circ} + \text{ZAZBg}(\mu)$$

y por el signo del producto de las cargas se podrá establecer la etapa determinante en un mecanismo propuesto para la reacción.

PRELABORATORIO.

Para mejor comprensión de la experiencia se revisarán los temas efecto salino primario, mecanismo de reacción, aproximación por estado estacionario y etapa determinante. Y se hace un resumen .

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada		15 vasos de pp.
Solución acuosa de nitrato de potasio 1M		de 250 ml
Solución acuosa de Persulfato de potasio 0.0002M		Cronómetro
Solución acuosa de yoduro de potasio 1M		Espectrofotómetro Spectronic 20.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL

1. Se calibra el aparato con agua destilada como blanco a 350 nm.
2. En un vaso de pp. limpio y seco (vaso A) se ponen 50 ml de Yoduro de potasio 1M. En otro vaso (vaso B) se mezclan : 0 ml de

nitrate de potasio 1M, 40 ml de agua destilada y 10 ml. de persulfato de potasio $2 \times 10^{-4} M$.

3. Se mezcla el contenido de ambos vasos en un tercero al mismo tiempo que hace funcionar el cronómetro.

4. Se toman lecturas de % de transmitancia cada medio minuto, durante cinco minutos.

5. Pasados los cinco minutos, se conserva la última muestra, después de 30 minutos de haber dejado de registrar lecturas, se determina la absorbancia de la mezcla de reacción, éste valor será registrado como absorbancia al tiempo infinito D_{∞} .

6. Se repiten los pasos 2 a 5 con las mezclas preparadas según la tabla :

TUBO	YODURO DE POTASIO	NITRATO DE POTASIO	AGUA DESTILADA
#	1M	1M	
1	50ml	00ml	40ml
2	"	10ml	30ml
3	"	20ml	20ml
4	"	30ml	10ml
5	"	40ml	00ml

MANEJO DE DATOS.

1. Con los datos absorbancia D y tiempo, para cada corrida, se calcula, aplicando método integral gráfico y analítico las constantes de rapidez de pseudo-orden uno (orden respecto a persulfato). SE HACEN LAS TABLAS Y GRAFICAS NECESARIAS.

2. Se divide la constante de pseudo-orden 1 entre la concentración de yoduro en la mezcla de reacción (orden uno respecto a yoduro), para obtener así la constante de orden global 2.

3. Se calcula la fuerza iónica de cada una de las mezclas de reacción

4. Se construye la tabla y gráfica "Efecto salino"

Tabla:

TUBO	k_{ps1}	k_2	μ	$\text{Log}k_2$	$\text{SQR}(\mu)$	$g(\mu)$
-	-	-	-	-	-	-

Gráficas:

$\text{Log}(k_2)$ vs $\text{sqr}(\mu)$ y $\text{Log}(k_2)$ vs $g(\mu)$

de las gráficas anteriores se determina el producto de cargas para las especies involucradas en la formación del complejo activado de la etapa determinante y el valor de la constante de rapidez a dilución infinita.

CUESTIONARIO.

1. Defina : mecanismo de reacción, etapa elemental, etapa determinante.

2. En qué consiste la aproximación de estado estacionario, aplique

este método al mecanismo propuesto para la oxidación de yoduro por persulfato y encuentre la velocidad de desaparición de persulfato.

3. En qué consiste el método de etapa determinante aplíquelo al mecanismo propuesto y diga cuál de sus etapas es la determinante.

4. ¿Qué es efecto salino primario?

5. En la representación gráfica de la ecuación :

$$\text{Logkobs} = \text{Logk}_0 + \text{ZA.ZB } g(\mu)$$

qué implica una pendiente : positiva, negativa o cero.

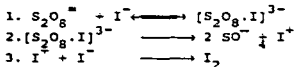
6. En sus mezclas de reacción porqué varía las cantidades de nitrato de potasio y no las de persulfato?

7. Porqué para el calculo de la constante de pseudo-orden 1 ud. considera :

$$C^0_{S_2O_8} = \frac{D_0}{cb} \quad \text{y} \quad C^t_{S_2O_8} = \frac{D_0 - Dt}{cb}$$

8. ¿Porqué el orden obtenido en el inciso "A" es respecto a persulfato no a yoduro?

9. El mecanismo planteado para esta reacción (*) es:



Según sus resultados en ésta experiencia y la experiencia 2, cuál es la etapa determinante para el mecanismo propuesto. Explique.

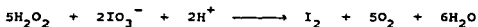
* Bartis T.J., J. Chem. Ed., 1976.

EXPERIENCIA 6

FENÓMENO CATALÍTICO

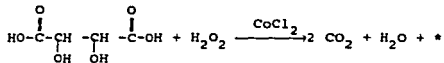
En ésta experiencia el alumno observará el fenómeno catalítico cualitativamente en reacciones catalizadas homogéneamente :

En la reacción peróxido de hidrógeno - yodato :



se verá a una catálisis negativa y otra positiva.

En la reacción de descarboxilación de tartrato con peróxido de hidrógeno, en presencia de cloruro de cobalto :



* otros productos

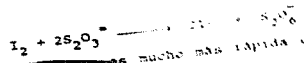
se apreciará la actividad del último y su regeneración.

Y finalmente en la reacción de oxidación de yoduro por persulfato



$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

se agregará dicromato para regenerar al I_2 consumido.



Este método es mucho más rápida que la primera. La velocidad es constante, hasta el momento en que el momento en que empieza a disminuir. La ley de rapidez se puede expresar como:

$$r = k' [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

La ley de rapidez, y tomando en cuenta la estequiometría de dicromato necesario para oxidar el peróxido de hidrógeno:

en la ley de Arrhenius:

$$\ln t = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{A}{k}$$

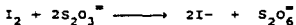
Por lo tanto, se realizarán las modificaciones que correspondan para obtener como se muestra el 166 capítulo.

producido en los parámetros

Donde:

$$r = k_2 C_{I^-} C_{S_2O_8^{2-}}$$

Se agregará tiosulfato para regenerar al I- consumido:



y puesto que ésta reacción es mucho más rápida que la primera, la concentración de yoduro permanece constante, hasta el momento en que aparece una coloración azul, momento en que empieza a disminuir realmente el I-. Así la ecuación de rapidez se puede expresar como :

$$r = k' C_{S_2O_8^{2-}}$$

De la integración de la ecuación de rapidez, y tomando en cuenta que en la mezcla se agrega la cantidad de tiosulfato necesaria para que en la reacción se consuma un 25% del persulfato inicial :

$$k' t = \frac{1}{C} \ln 1.33$$

Sustituyendo en la ley de Arrhenius :

$$\ln t = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{1.33}{A}$$

De la ecuación anterior, se evaluarán las modificaciones que produce un catalizador para ésta reacción; como lo es el ión cúprico; en los parámetros de la ley de Arrhenius.

PRELABORATORIO

Para una mejor comprensión de la experiencia se revisan las definiciones de : catálisis, inhibición, veneno, promotor, etc.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Solución acuosa de :	Matraz erlenmeyer de 250 ml
tartrato de sodio y potasio 83.3 g/l	Termómetro
cloruro de cobalto 40 g/l	8 vasos de pp. de 250 ml
Peróxido de hidrógeno 6% p/v	Baños a temperatura constante
Ácido sulfúrico 1M	10 , 15 , 20 , 25 , 30
Yodato de potasio 0.1 M	y 75°C
Sulfato de manganeso II 0.1 M	Matraz de bola de 100 ml
Sulfato de cobre II 0.025M	
Nitrato de cobre II 1E-4M	
Yoduro de potasio 0.5M	
Persulfato de potasio 0.01M	
Tiosulfato de potasio 0.005M	
Almidón 2% en peso	

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

I. Concepto de catalizador.

1. En un matraz de bola de 100 ml se mezclan 25 ml. de tartrato de sodio y potasio, 8.3 ml de peróxido de hidrógeno. Se observa cuidadosamente y se anotan las observaciones.
2. Se calienta la mezcla en un baño a 75°C. Se observa y anota.
3. A la mezcla ya caliente se agrega un ml. de cloruro de cobalto, se

anotan las observaciones.

II. Catálisis e inhibición.

1. En un vaso de pp. de 100 ml (vaso 1), se mezclan : 17.5 ml de agua destilada, 10 ml de ácido sulfúrico 1M, 5 ml. de sulfato de manganeso (II), 0.1M y 5 ml. de yodato de potasio 0.1M. En otro vaso (vaso 2) se mezclan : 10 ml. de ácido sulfúrico 1M, 5 ml. de yodato de potasio 0.1M y 22.5 ml. de agua destilada. Se prepara un tercer vaso con 7.5 ml de agua destilada, 10 ml. de ácido sulfúrico 1M, 5 ml. de sulfato de manganeso 0.1M, 5 ml. de yodato de potasio 0.1M y 10 ml de sulfato de cobre 0.025M. A cada vaso se agregan 2.5 ml. de peróxido de hidrógeno al 6% y se observa. Se anotan todos los cambios que se perciban en cada uno de los vasos.

III. Efecto de catalizador.

1. En un vaso de pp. de 100 ml se mezclan : 20 ml. de yoduro de potasio y 10 ml de tiosulfato de sodio. En otro vaso se mezclan 20 ml de persulfato de potasio, 5 ml de nitrato de potasio y cinco gotas de almidón.

2. Se introducen los dos vasos en el baño a temperatura constante de 10°C y se espera a alcanzar el equilibrio térmico.

3. En un tercer vaso se vacía simultáneamente el contenido de los anteriores al mismo tiempo que se hace funcionar al cronómetro, se registrará el tiempo de aparición de una coloración azul en la mezcla de reacción (la coloración será azul sólo si el almidón está fresco

de no ser así la coloración se percibe morada), y se registrará el tiempo hasta entonces transcurrido como tiempo de reacción sin catalizador $t_{s/c}$.

4. En otro vaso se mezclan 20 ml de yoduro de potasio y 10 de tiosulfato de sodio. Se prepara un vaso más con 20 ml de persulfato de potasio, 5 ml de nitrato de cobre y cinco gotas de almidón. Se introducen los vasos en el baño a la temperatura de 10°C y se espera a que alcancen el equilibrio térmico. En un tercer vaso se vacía el contenido de los dos anteriores y se aguarda a que aparezca la coloración azul. Registrar éste tiempo como tiempo de reacción con catalizador t_c .

5. Se repiten los pasos anteriores a las temperaturas de 15, 20, 25 y 30°C .

MANEJO DE DATOS.

En la reacción entre yoduro y persulfato.

1. Haga para la reacción catalizada y no, la tabla y gráfica :

Tabla:

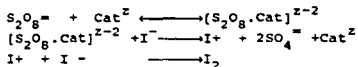
T (C)	T (K)	t_{sc} (ó t_c) (seg)	$\ln t$	$1/T$ (1/K)
-	-	-	-	-

Gráfica $1/T$ vs. $\ln t$

De las gráficas evalúe las energías de activación para la reacción catalizada y no catalizada. Compárelas.

CUESTIONARIO

1. Defina : catálisis, catalizador, inhibidor, veneno.
2. ¿Porqué la reacción catalizada entre tartrato y peróxido presenta un cambio de coloración ?
3. ¿Porqué solo se percibe coloración en uno de los vasos en el experimento yodato - peróxido de hidrógeno ?
4. En la reacción yoduro persulfato ¿ qué efecto tuvo la adición de catalizador a la reacción ?
5. Para la reacción catalizada se propone el mecanismo :



donde z es la carga del catalizador.

Se ha determinado una rapidez :

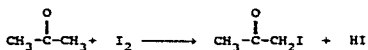
$$r = [k_0 + kcC_{cat}]C_{I^-} C_{S_2O_8^{z-}}$$

en un diagrama coordenada de reacción - energía, señale la posición de cada una de las especies involucradas en el mecanismo para la reacción catalizada y la no catalizada (experiencia 5).

EXPERIENCIA 7

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE YODACIÓN DE ACETONA

En ésta experiencia el alumno determinará las constantes catalíticas básicas del par fosfato monoácido-fosfato diácido, en la reacción de yodación de acetona :



que tiene una rapidez :

$$r = k C_{\text{Acet.}}$$

Experimentalmente se empleará la técnica de desbordamiento de Ostwald aplicada al yodo :

$$r = k_{\text{ap}}$$

Donde :

$$k_{\text{ap}} = k^{\circ} + k_{\text{OH}} C_{\text{OH}} + k_{\text{HPO}_4} C_{\text{HPO}_4}$$

El seguimiento se hará por fotolorimetría, el cálculo de la constante observada se hará por método integral para orden cero.

PRELABORATORIO.

Mecanismo e importancia de la catálisis ácido-base.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada			15 vasos de pp. de 250ml.
Solución acuosa de acetona 0.5M			Cronómetro
Solución acuosa de yodo-yodurado $2E-4 - 0.2M$			pH metro
Buffer de fosfatos a diferentes pH :			Espectrofotómetro Spectronic 20.
pH	[H ₂ PO ₄ -]	[HPO ₄ =]	
7.4	0.0109M	0.0391M	
7.6	0.0076M	0.0424M	
7.8	0.0055M	0.0445M	
8.0	0.0039M	0.0461M	

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. Se calibra el aparato a 350 nm. con agua destilada como blanco.
2. En un vaso de pp. limpio y seco (vaso A), se ponen 50 ml. de acetona, en un segundo vaso (vaso B), se mezclan : 5 ml. de buffer a pH 7.4, 35 ml. de agua destilada y 10 ml. de yodo-yodurado. Se agregasimultáneamente el contenido de los vasos A y B en un tercero, al mismo instante que se inicia el conteo de tiempo. Se toman lecturas de $\%T$ cada medio minuto durante cinco minutos.
3. Se repite la secuencia con las mezclas de la tabla de corridas .

4. Para la curva de calibración prepare las soluciones :

I_2 -KI	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
(0.0002, 0.2N)					
Agua destilada	99 ml	98 ml	97 ml	96 ml	95 ml

se determina la absorbancia de cada una de las soluciones anteriores.

TABLA DE CORRIDAS

CORRIDA	1	2	3	4	5	6
<u>BEFFER A PH 7.4</u>	5ml	10ml	15ml	20ml	25ml	30ml
AGUA DESTILADA	35ml	30ml	25ml	20ml	15ml	10ml
YODO-YODURADO	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
ACETONA	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml
		LECTURAS	CADA	30	SEGUNDOS	
<u>BEFFER A PH 7.6</u>	5ml	10ml	15ml	20ml	25ml	30ml
AGUA DESTILADA	35ml	30ml	25ml	20ml	15ml	10ml
YODO YODURADO	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
ACETONA	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml
		LECTURAS	CADA	20	SEGUNDOS	
<u>BEFFER A PH 7.8</u>	5ml	10ml	15ml	20ml	25ml	30ml
AGUA DESTILADA	35ml	30ml	25ml	20ml	15ml	10ml
YODO YODURADO	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
ACETONA	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml
		LECTURAS	CADA	10	SEGUNDOS	

MANEJO DE DATOS

1. Se hacen la tabla y gráfica correspondiente a la curva de calibración.

2. Para cada corrida :

Con los datos absorbancia y tiempo, se calcula la pseudo-constante de rapidez de orden cero por método integral gráfico y analítico, se

asignan unidades de concentración y se transforma a constante de orden global 1, (k_{ap}).

3. Con los datos de k_{ap} a pH 7 se construyen la tabla y gráfica :

Tabla : p H = _____

CORIDA	k_{ap}	$CHPO_4^{3-}$
-	-	-

Gráfica : $CHPO_4^{3-} =$ vs. k_{ap}

se evalúa la constante catalítica del fosfato monoácido y la ordenada al origen de la recta generada (B_i).

4. Se repite el paso anterior a los pH de 7.6 y 7.8.

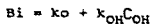
5. Se calcula la concentración de OH^- a cada pH. Con las B_i y las concentraciones de OH^- a cada pH, se hace la tabla y gráfica :

Tabla :

pH	COH^-	B_i
-	-	-

Gráfica : COH^- vs. B_i

se evalúan la constante catalítica del hidroxilo (k_{OH}) y la constante sin efecto de catalizador (k_o), si la gráfica representa la reacción:



6. Se escoge una k_{ap} a pH 7.4 y para el mismo número de corrida se tabulan los valores de k_{ap} a pH 7.6 y 7.8 con estos datos se elaboran la tabla y gráfica :

Tabla :

pH	k_{ap}	$\text{Log}k_{ap}$
-	-	-

Gráfica pH vs. $\text{Log} k_{ap}$

CUESTIONARIO

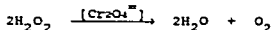
1. Exprése la rapidez para su reacción en términos de absorbancia.
2. ¿Cuál de las dos especies presentes de fosfatos es el catalizador.
3. ¿Cómo calcularía las constantes catalíticas ácidas y qué condiciones experimentales necesitaría para tal propósito ?
4. ¿Cómo sería la constante aparente (cuáles serían las constantes catalíticas), para la misma reacción catalizada por un ácido fuerte ?
5. Mencione cinco reacciones de importancia industrial donde se utilice catálisis ácida y/o básica.

EXPERIENCIA 8

CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

CATALIZADA HOMOGÉNEAMENTE

En la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada homogéneamente por ión dicromato :



que tiene una ecuación de rapidez :

$$r = k_{\text{obs}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^n$$

el alumno estudiará y evaluará la constante catalítica k_c , si :

$$k_{\text{obs}} = k^0 + k_c [\text{cat}]$$

La técnica de seguimiento se hará por gasometría a presión constante, puesto que el gas desprendido es proporcional al peróxido reaccionado, entonces :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \propto (V_\infty - V)$$

La interpretación de los datos cinéticos se hará por el método integral gráfico y analítico.

PRELABORATORIO.

Para mejor aprovechamiento de la experiencia se revisa el tema catálisis homogénea características y aplicaciones.

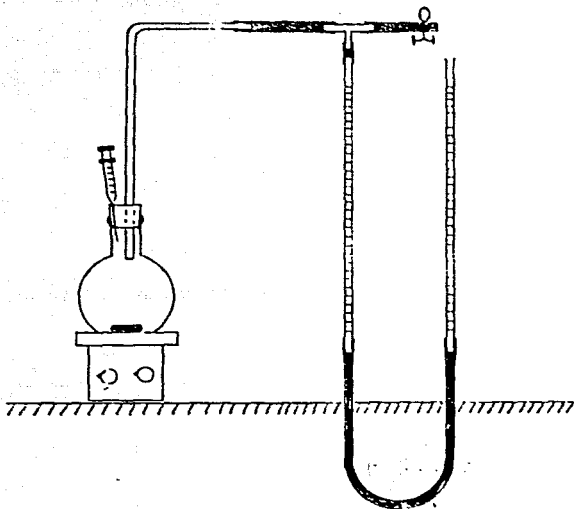
LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Solución acuosa de peróxido de hidrógeno 1.5% p/v .
Solución acuosa de dicromato de potasio 0.01M .
Agua destilada .
Solución acuosa de cloruro de sodio 0.03 M

Equipo de gasometría.
Parrilla de calentamiento y agitación
Termómetro
Matraz de bola de 100 ml
Geringa graduada de 10 ml .
Cronómetro .

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. Se monta el aparato como se ve en la figura " Experiencia 8 " .
2. Se introducen en el matraz 15 ml. de peróxido de hidrógeno y la barra de agitación, se cierra herméticamente y se verifica que no haya fugas.
3. Se inyectan 10 ml. de la solución de dicromato al mismo tiempo que se hace funcionar al cronómetro.
4. Se hacen lecturas de volumen desprendido cada minuto durante 10 minutos.



Experiencia 8. Aparato.

5. Se repite la operación con las mezclas :

CORRIDA	ML. DE H ₂ O ₂	ML. DE K ₂ Cr ₂ O ₇	ML. DE NaCl
1	15	10	0
2	"	8	2
3	"	6	4
4	"	4	6
5	"	2	8

MANEJO DE DATOS.

1. Con los datos tiempo t y volumen Vt se hacen las tablas y gráficas necesarias para probar orden de reacción por método integral gráfica y analíticamente. El valor de V_∞ se calcula a la presión y temperatura de trabajo.

A la constante obtenida que tiene unidades de volumen k' _{obs} se le asignan unidades de concentración k _{obs} por la expresión :

$$k_{obs} = k'_{obs} \left(\frac{P}{RTV_{\infty}} \right)^{1-n}$$

donde P es la presión, T la temperatura, R la constante universal de los gases, V_∞ el volumen de la mezcla líquida reaccionante y n el orden de la reacción. LA DEMOSTRACIÓN DE ÉSTA RELACIÓN SE DEJA AL ALUMNO COMO EJERCICIO.

2. Con la constante en unidades de concentración y las concentraciones de catalizador, en cada corrida, se determinan los valores de la constante en ausencia de catalizador, k^0 ; y constante catalítica, k_c ; si la constante observada es :

$$k_{obs} = k^0 + k_c [C_{cat}]$$

¿Cuál es el valor de la constante catalítica y cuántas veces es mayor al de la constante no catalizada ?

CUESTIONARIO

1. ¿Cuáles son las características de la catálisis homogénea ?
2. ¿Qué es una constante catalítica ?
3. ¿Qué es el orden respecto a un catalizador ?
4. Mencione algunas aplicaciones importantes de la catálisis homogénea .

EXPERIENCIA 9

CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

CATALIZADA ENZIMÁTICAMENTE

En ésta experiencia el alumno determinará las constantes del modelo enzimático Michaelis - Menten :

$$\frac{1}{r^o} = \frac{1}{r^o_m} + \frac{K_m}{r^o_m} \frac{1}{C_S}$$

para la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada por catalasa que se obtiene de verduras como papa y zanahoria, con una actividad óptima a un pH de 7.8 y a temperaturas menores a 80°C :



También se verá la influencia de algunas variables tales como temperatura y pH en éste tipo de catálisis.

La técnica de monitoreo empleada será la medición de volúmenes de oxígeno desprendido a presión constante. Y la interpretación de datos cinéticos se hará por el método de rapidez inicial aplicado a la relación :

$$CH_2O_2 \alpha (V_e - V_t)$$

PRELABORATORIO.

Se revisará el tema catálisis enzimática : mecanismo de Michaelis - Menten, variables que la afectan e importancia industrial.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada	Aparato para gasometría (experiencia 8).
Solución acuosa de peróxido de hidrógeno 1.5 % p/v .	pH metro .
Solución acuosa de ácido sulfúrico 0.003M	Termómetro .
Jugo de zanahoria o papa fresco .	Cronómetro .
	Jeringa graduada de 3ml.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. En el matraz se ponen 15 ml. de peróxido de hidrógeno 4 ml de agua y la barra de agitación.
2. Se sella y se verifica que no existan fugas.
3. Se toma con la jeringa 1 ml. de jugo de zanahoria y se inyecta al matraz al mismo instante que se inicia la agitación y el conteo de tiempo.
4. Se hacen lecturas de volumen de O₂ desprendido cada minuto durante 10 minutos.

5. Se repite la operación con las mezclas de la tabla :

CORRIDA	ML. DE H_2O_2	ML. DE H_2O	ML. DE JUGO
1	15	4	1
2	12	7	1
3	9	10	1
4	6	13	1
5	3	16	1

6. Efecto de pH. Se prepara una corrida como la uno ; pero en lugar de agua se agrega ácido sulfúrico 0.003 M.

7. Efecto de temperatura. Se calientan unos mililitros de enzima a ebullición. Por otro lado se prepara una corrida como la 1 y se agrega un ml de enzima hervida.

MANEJO DE DATOS.

1. Con los datos t y V_t , se construye para cada corrida la tabla y gráfica rapidez inicial :

Tabla :

CH_2O_2	$T(C)$	pH
$t(\text{min})$	$V(\text{ml})$	

Gráfica : vs. V_t

se calculan las pendientes iniciales de cada una de las curvas t vs. V_t y se denota con r'^0 (Rapidez inicial en términos de volumen). Se asignan unidades de concentración a la rapidez inicial (Denotarla ahora con r^0).

2. Se hacen la tabla y gráfica "Mecanismo de Michaëlis " :

Tabla :

r^o	CH_2O_2	$1/r^o$	$1/CH_2O_2$
-	-	-	-

Gráfica : $1/CH_2O_2$ vs. $1/r^o$

se determinan la constante de Michaëlis y la rapidez máxima.

3. Efectos de pH y temperatura. Se anotan las observaciones hechas.

CUESTIONARIO.

1. ¿Qué es una enzima?
2. ¿De qué se compone una enzima ?
3. ¿Qué es un inhibidor ?
4. ¿Qué es el sitio activo de una enzima ?
5. En la ecuación de Michaëlis , ¿ Qué significado tiene cada término
6. ¿Qué ventajas tiene la catálisis enzimática sobre la no enzimática
7. Mencione aplicaciones industriales de la catálisis enzimática
8. ¿Porqué en las reacciones catalizadas enzimáticamente, a temperaturas superiores a las normales de los seres vivos, disminuye la rapidez en lugar de aumentar ?

EXPERIENCIA 10

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Y PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR SÓLIDO SOPORTADO

En ésta experiencia el alumno construirá una isoterma para la adsorción de cristal violeta sobre arena, y se evaluarán las constantes de los modelos de Langmuir, Freundlich y BET para la adsorción.

Para ilustrar una de las aplicaciones de la adsorción se preparará un catalizador sólido soportado.

PRELABORATORIO.

Se revisarán los temas : adsorción e isotermas de adsorción y preparación de catalizadores sólidos.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada	14 matraces erlenmeyer
Solución acuosa de :	de 250 ml.
Cristal violeta 13.4 mg/l	Termómetro
" " 6.8 mg/l	Embudo .
Dicromato de potasio 0.01 M .	Papel filtro .
Ocho muestras de arena de 1 g c/u .	Desecador.
Cinco muestras de alúmina grado	Espectrofotómetro con
analítico de 2 g. cada una .	dos celdas .
Una muestra de amberlita de 2 g.	
Cloruro de calcio anhidro	

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

I. Isotermas de adsorción.

1. Se coloca una muestra de arena en un matraz y se agregan 25 ml. de solución de cristal violeta 6.8 mg/l. Se hace lo mismo con las otras muestras de arena según la tabla :

MATRAZ	VOLUMEN DE SOLUCIÓN 13.4 mg/l	VOLUMEN DE SOLUCIÓN 6.8 mg/l
1		25
2		40
3	25	
4	40	
5	60	

se agitan los matraces continuamente durante 1.5 horas.

2. Después del tiempo de adsorción, se lee la absorbancia de cada una de las soluciones de los matraces a 610 nm. (la calibración del espectrofotómetro se hace con agua destilada como blanco).

II. Preparación del catalizador.

1. Se coloca la muestra de amberlita en un matraz y se agregan 10 ml.

de solución de dicromato, se tapa el matraz y se deja reposar a temperatura constante durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se filtra la mezcla, al filtrado se le determina su absorbancia a 440 nm. con agua destilada como blanco y al sólido se le pone en el desecador durante una semana.

2. Se preparan cinco catalizadores más con las muestras de alúmina.

3. Se hacen varias diluciones de dicromato de potasio 0.01M y se determina su absorbancia a 440 nm. para construir una curva de calibración.

MANEJO DE DATOS.

I. Isotermas de adsorción.

1. Se convierten las absorbancias leídas (absorbancia al equilibrio) a concentración C_e , por medio de la relación de Lamber y Beer (El factor de extinción tienen un valor de $6E4$ l/mol).

2. Se obtienen las moles adsorbidas por gramo de adsorbente n_a :

$$n_a = (C_0 - C_e) \times \text{volumen agregado} / 1g$$

Con los datos C_e y n_a se hacen las tablas y gráficas :

TABLAS

I) ADSORCIÓN
 MATRAZ ml. AGREGADOS C^0 C_e n_a
 II) ISOTERMA DE FREUNDLICH
 Log n_a Log C_e
 III) ISOTERMA DE LANGMUIR
 $1/C_e$ $1/n_a$
 IV) ISOTERMA DE BET
 C_e/C' $C_e/[n_a(C'-C_e)]$

GRÁFICAS

C_e VS. n_a
 Log n_a vs. Log C_e
 $1/C_e$ vs. $1/n_a$
 C_e/C' vs. $\frac{C_e}{n_a(C'-C_e)}$

C' es la concentración de saturación : a 25 C 10 g/l , a 60C 120 g/l a 93 C 200g/l .

Cada una de las gráficas obedece a los modelos de sus autores :

$$Y = M X + B$$

LANGMUIR $1/n_a = \frac{1}{n_a K} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{n_a}$

FREUNDLICH Log $n_a = n$ Log $C_e +$ Log k

BET $\frac{C_e}{n_a(C'-C_e)} = \frac{c-1}{n_a} \frac{C_e}{C'} + \frac{1}{n_a c}$

Donde:

- K = constante de equilibrio de la adsorción (Langmuir)
- nam = moles adsorbidas en una monoca/g. de adsorbente. (Langmuir)
- n y k = constantes empíricas de la ecuación de Freundlich.
- c = constante de la ecuación de BET.

Con las constantes que obtienen de las isotermas se calcula :

- El área específica Σ de la arena si la molécula de cristal violeta tiene una área de $a = 2.25 \text{ nm}^2$ (Langmuir ó BET).

$$\Sigma = N a \text{ nam}$$

- La constante de equilibrio de la adsorción de cristal violeta sobre arena (Langmuir).
- El calor de adsorción de la primera capa ΔH_1 (BET).

$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} - RT \ln(c)$$

$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ = calor de vaporización a presión constante.

- El % de superficie cubierta en cada uno de los matraces.

II. Preparación de catalizador.

1. Con los datos de curva de calibración se construyen la tabla y gráfica correspondiente.

3. Con el coeficiente cb se determina la cantidad de dicromato adsorbido en cada uno de los soportes.

CUESTIONARIO.

1. ¿Qué es adsorción ?
2. Clasificación de la adsorción .
3. ¿Qué es una isoterma de adsorción ?
4. Según la gráfica adsorción, en qué región es aplicable la isoterma de Langmuir.
5. ¿Qué es un catalizador ?
6. ¿Qué es un soporte ?
7. ¿Cuántos métodos de preparación de catalizadores sólidos existen y en qué consisten ?
8. ¿Qué técnica empleó en la preparación de sus catalizadores ?
9. ¿Qué tipo de adsorción intervino en la preparación del catalizador soportado en alúmina y en el catalizador soportado en amberlita ?

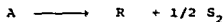
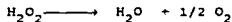
EXPERIENCIA 11

CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

CATALIZADA HETEROGÉNEAMENTE

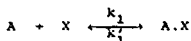
En ésta experiencia el alumno estudiará el efecto del soporte en la actividad de una catalizador sólido y probará un modelo de mecanismo propuesto para la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada heterogéneamente :

Reacción :



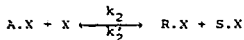
Mecanismo :

1. Adsorción de A :



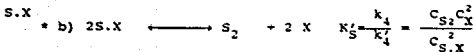
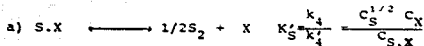
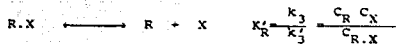
$$K_A = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{C_{\text{A} \cdot \text{X}}}{C_{\text{A}} \cdot C_{\text{X}}}$$

2. Reacción superficial :



$$K_X = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{C_{\text{R} \cdot \text{X}} C_{\text{S} \cdot \text{X}}}{C_{\text{A} \cdot \text{X}} C_{\text{X}}}$$

3. Desorción de productos :



* de otra molécula S.X.

Las expresiones de rapidez posibles son ;

La adsorción de A es la que controla :

$$r = k_A C_A C_X - k'_A C_{A.X}$$

De los equilibrios en 2, 3 y 4 :

$$C_{A.X} = \frac{C_{R.X} C_{S.X}}{C_X K_X}$$

$$C_{R.X} = K_R C_R C_X$$

$$C_{S.X} = K_S (C_{S_2})^{1/2} C_X$$

$$C_X = \frac{L}{\left(1 + \frac{K_A C_A C_X^2}{K} + K_R C_R + K_S C_{S_2}\right)^2}$$

$$r = \frac{k_A L \left[C_A - \frac{C_R C_{S_2}^{1/2}}{K} \right]}{1 + \frac{k_A C_R C_{S_2}^{1/2}}{K} + K_R C_R + K_S C_{S_2}^{1/2}}$$

$$r^0 = k_A L C_A^0$$

La reacción superficial es la que controla :

$$r = k_X C_{A.X} C_X - k_X' C_{R.X} C_{S.X}$$

De los equilibrios 1, 3 y 4 :

$$C_{A.X} = K_A C_A C_X$$

$$C_{R.X} = K_R C_R C_X$$

$$C_{S.X} = K_S C_{S_2}^{1/2} C_X$$

$$C_X = \frac{L}{1 + K_A C_A + K_R C_R + K_S C_{S_2}^{1/2}}$$

$$r = \frac{k_A k_X L^2 \left[C_A - \frac{C_R C_{S_2}^{1/2}}{K} \right]}{\left[1 + K_A C_A + K_R C_R + K_S C_{S_2}^{1/2} \right]^2}$$

La desorción de R es la que controla :

$$r = k_R C_{R.X} - k'_R C_R C_X$$

De los equilibrios 1, 2 y 4 :

$$C_{A.X} = K_A C_A C_X$$

$$C_{S.X} = K_S C_{S_2}^{1/2} C_X$$

$$C_{R.X} = \frac{K_X K_A C_A C_X}{K_S C_{S_2}^{1/2}}$$

$$C_X = \frac{L}{1 + K_A C_A + K_S C_{S_2}^{1/2} + \frac{K_X K_A C_A}{C_{S_2}^{1/2}}}$$

$$r = \frac{K_R k_R L K \left[\frac{C_A}{C_{S_2}^{1/2}} - \frac{C_R}{K_R K} \right]}{1 + K_A C_A + K_S C_{S_2}^{1/2} + \frac{K_X K_A C_A}{C_{S_2}^{1/2}}}$$

En éste último caso la expresión de la rapidez inicial es :

$$r^0 = \frac{K_R k_R L K (C_{A0} / C_{S_2}^{1/2})}{1 + K_A C_A + \frac{K_X K_A C_A}{C_{S_2}^{1/2}}}$$

como $C_{S_2} = \frac{C_A^0 - C_A}{2}$, si $C_A \rightarrow C_A^0$ entonces $C_{S_2} \rightarrow 0$.

por tanto $\frac{C_A^0}{C_{S_2}^{1/2}} \rightarrow \infty$ y $1 \rightarrow K_A C_A \ll \frac{k_R k_A C_A}{C_{S_2}^{1/2}}$.

Por tanto :

$$r^0 = \frac{K_R k_R L X \frac{C_A^0}{C_{S_2}^{1/2}}}{K_R K \frac{C_A^0}{C_{S_2}^{1/2}}} = K_R L$$

La desorción de S es la que controla :

$$r = k_S C_{S.X} - k_S^{-1} C_{S_2}^{1/2} C_X$$

De los equilibrios 1, 2 y 3 :

$$C_{A.X} = K_A C_A C_X$$

$$C_{R.X} = K_R C_R C_X$$

$$C_{S.X} = \frac{K_X C_A \cdot X C_X}{C_{R.X}}$$

$$C_X = \frac{L}{1 - K_A C_A - K_R C_R - \frac{K_S K_C C_A}{C_R}}$$

$$r = \frac{k_s L k_s K \left[\frac{C_A}{C^2} - \frac{C_{S_1}^{1/2}}{K_{S_2} K} \right]}{1 + K_A C_A + K_R C_R + \frac{K_S K C_A}{C^2}}$$

por analogía con el caso anterior $r^0 = \text{cte.}$

Para el mecanismo 4.b, las ecuaciones resultantes son las mismas, únicamente en los términos que aparece $K_S C_{S_2}^{1/2}$ sustituir por $(K_S C_S)^{1/2}$. Así que para la reacción estudiada y según el mecanismo propuesto, las expresiones de rapidez inicial resultantes son :

1. La adsorción de A es la que controla :

$$r^0 = a_1 c_A^0 \quad (a)$$

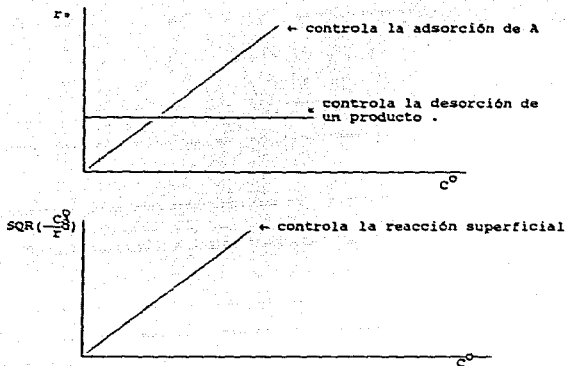
2. La reacción superficial es la que controla :

$$r^0 = \frac{a_2 C_A^0}{[1 + b \frac{C_A^0}{f_A}]^2} \quad (b)$$

3. La desorción de R ó S (en cualquiera de los casos a y b), es la que controla :

$$r^0 = \text{cte.} \quad (c)$$

Las figuras generadas según estas ecuaciones son :



de las figuras anteriores se distinguirá según los datos experimentales a la etapa determinante.

PRELABORATORIO.

Para un mejor aprovechamiento de la experiencia se revisan los temas : variables que afectan la actividad catalítica y mecanismos de las reacciones catalizadas por sólidos.

LISTA DE REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.

Agua destilada
Solución acuosa de :
Peróxido de hidrógeno al 1.5 % p/v.
Catalizadores preparados en la experiencia 10 .

Aparato de gasometría
(experiencias 8 y 9)
Dos geringas de 20 ml.
Cronómetro .

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. Se colocan en el matraz de reacción el catalizador soportado en amberlita y la barra de agitación. Se cierra el sistema. Se inyectan 15 ml. de peróxido de hidrógeno al mismo tiempo que empiezan a funcionar el cronómetro y una agitación vigorosa.
2. Se toman lecturas de volumen de O₂ desprendido cada minuto durante 10 minutos.
3. Se repite la secuencia pero con los catalizadores soportados en alúmina y la mezcla se prepara según la tabla :

MEZCLA	ML. DE H ₂ O ₂	ML. DE H ₂ O
1	15	0
2	12	3
3	9	6
4	6	9
5	3	12

MANEJO DE DATOS.

1. Para cada corrida se hacen la tabla y gráfica :

Tabla :

τ (min)	V_t (ml)
--------------	------------

Gráfica t vs. V_t

de la gráfica calcule la rapidez inicial.

2. Se comparan los valores de rapidez inicial en amberlita y en alúmina.

3. Para la reacción en estudio y según el mecanismo propuesto diga cual es la etapa determinante.

CUESTIONARIO .

1. Defina los términos : catalizador, selectividad, actividad catalítica.
2. ¿Qué utilidad tiene el empleo de resinas de intercambio iónico en la preparación de catalizadores sólidos ?
3. ¿Cuáles son los pasos involucrados en una catálisis heterogénea ?
4. ¿Cómo se minimizan los procesos de difusión en una catálisis heterogénea ?

INTERPRETACION DE RESULTADOS

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CURVA DE CALIBRACION

CONCENTRACION DE YODO (M)	PORCIENTO DE TRANSMITANCIA (%T)	ABSORBANCIA (D)
2 E-5	94.0	0.026872
4 E-5	88.0	0.055517
6 E-5	82.5	0.083546
8 E-5	77.0	0.113509
1 E-4	72.5	0.139661

REGRESION CONCENTRACION VS. ABSORBANCIA

ORDENADA AL ORIGEN	=	0.000000	
PENDIENTE	=	14008.100000	= 25
R ²	=	0.999491	

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 1

(ABSORBIENCIAS)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 pH = 7.00
 TEMPERATURA = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBIANCIA INICIAL (D⁰) = 0.28220

t (min)	D	LnD	LnD ⁰	Ln(D/D ⁰)	Ln(D/D ⁰) / t	k
0	0.28220	-1.25785	-1.25785	0		
1	0.27000	-1.30450	-1.25785	-0.04665	-0.04665	0.04665
2	0.25800	-1.35115	-1.25785	-0.09330	-0.04665	0.04665
3	0.24600	-1.39780	-1.25785	-0.13995	-0.04665	0.04665
4	0.23400	-1.44445	-1.25785	-0.18660	-0.04665	0.04665
5	0.22200	-1.49110	-1.25785	-0.23325	-0.04665	0.04665
6	0.21000	-1.53775	-1.25785	-0.27990	-0.04665	0.04665
7	0.19800	-1.58440	-1.25785	-0.32655	-0.04665	0.04665
8	0.18600	-1.63105	-1.25785	-0.37320	-0.04665	0.04665
9	0.17400	-1.67770	-1.25785	-0.41985	-0.04665	0.04665
10	0.16200	-1.72435	-1.25785	-0.46650	-0.04665	0.04665
11	0.15000	-1.77100	-1.25785	-0.51315	-0.04665	0.04665
12	0.13800	-1.81765	-1.25785	-0.55980	-0.04665	0.04665
13	0.12600	-1.86430	-1.25785	-0.60645	-0.04665	0.04665
14	0.11400	-1.91095	-1.25785	-0.65310	-0.04665	0.04665
15	0.10200	-1.95760	-1.25785	-0.69975	-0.04665	0.04665
16	0.09000	-2.00425	-1.25785	-0.74640	-0.04665	0.04665
17	0.07800	-2.05090	-1.25785	-0.79305	-0.04665	0.04665
18	0.06600	-2.09755	-1.25785	-0.83970	-0.04665	0.04665
19	0.05400	-2.14420	-1.25785	-0.88635	-0.04665	0.04665
20	0.04200	-2.19085	-1.25785	-0.93300	-0.04665	0.04665
21	0.03000	-2.23750	-1.25785	-0.97965	-0.04665	0.04665
22	0.01800	-2.28415	-1.25785	-1.02630	-0.04665	0.04665
23	0.00600	-2.33080	-1.25785	-1.07295	-0.04665	0.04665
24	0.00400	-2.37745	-1.25785	-1.11960	-0.04665	0.04665
25	0.00200	-2.42410	-1.25785	-1.16625	-0.04665	0.04665

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 1

(CONCENTRACIONES)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2×10^{-5} M
 PH = 7.00
 TEMPERATURA = 10° C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBANCIA INICIAL (D^0) = 0.28220

t (min)	D	C x1E5	LnC	1/C	kps0 (M/min) x1E5	kps1 (1/min)	kps2 1/(M.min)
1	0.251811	1.797829	-10.9264	55628.80	0.202370	0.106678	5628.808
2	0.229147	1.635938	-11.0207	61130.80	0.182081	0.100496	5565.400
3	0.193820	1.383638	-11.1682	72273.23	0.205453	0.122810	7424.411
4	0.167491	1.195681	-11.3342	83634.30	0.201079	0.128607	8408.575
5	0.136677	0.975707	-11.5375	102487.7	0.204858	0.143547	10497.94
6	0.102372	0.730917	-11.8265	136833.0	0.211530	0.167789	14472.17
7	0.075720	0.540553	-12.1280	184995.6	0.208492	0.185901	19295.08
8	0.050609	0.361293	-12.5309	276785.2	0.204838	0.213901	28547.91
9	0.017725	0.126561	-13.5799	790128.2	0.208159	0.306685	82236.47
kps proca					0.203207	0.164157	20207.42
Regresion		r ²		Pendiente		Ordenada	
t vs. C		0.998852		-0.21098	x1E-5	2.024880	
t vs. LnC		0.875739		-0.29194		-10.3261	
t vs. 1/C		0.568391		64393.31		-125978.	

CONSTANTE :

kps0 = 0.207094 E-5 (M/min)

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 2

(ABSORBIENCIAS)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.20 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 pH = 7.00
 TEMPERATURA = 30°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBIENCIA INICIAL I_D⁰ = 0.28430

t (min)	ZT	D	LnD	1/D	k'ps0 cm/M.min	k1 1/min	k'ps2 M/min.cm
1	55	0.259537	-1.34846	3.851526	0.024714	0.090925	0.334754
2	59	0.226572	-1.44150	4.227042	0.023889	0.091979	0.355135
3	61	0.214570	-1.53355	4.658309	0.023227	0.093702	0.380512
4	64	0.193820	-1.64082	5.159425	0.022632	0.095320	0.410563
5	67	0.173925	-1.74912	5.749598	0.022085	0.098317	0.446565
6	70.5	0.151810	-1.88511	6.587143	0.022090	0.104596	0.511728
7	72	0.142367	-1.94723	7.009304	0.022040	0.098527	0.498933
8	79	0.103372	-2.27913	9.763209	0.022747	0.127698	0.781429
9	84.5	0.073143	-2.61533	13.57179	0.023467	0.150865	1.128335
10	88	0.055517	-2.89105	18.01239	0.022893	0.163351	1.449562

n=0	n=1	n=2	
ord=0.284351	ord=-1.03878	ord=0.352983	k'ps0ew = 0.022666
pend.=-0.02253	pend.=-0.16277	pend.=1.366653	abs/min
r=0.991194	r=0.924774	r=0.793877	

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 2

(CONCENTRACIONES)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.20 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 PH = 7.00
 TEMPERATURA = 15°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBANCIA INICIAL (D⁰) = 0.28430

t (min)	D	C x10 ⁵	LnC	1/C	kps0 (M/min) x10 ⁵	kps1 (1/min)	kps2 1/(M.min)
1	0.259637	1.853493	-10.3958	53952.18	0.148506	0.075075	3952.184
2	0.276572	1.655834	-10.9889	59212.41	0.155582	0.084554	4606.207
3	0.214670	1.532482	-11.0850	65253.59	0.155839	0.089752	5094.531
4	0.193820	1.392608	-11.1682	72273.23	0.154090	0.092107	5568.308
5	0.173925	1.241615	-11.2965	80540.37	0.151677	0.095347	6108.074
6	0.151910	1.083744	-11.4328	92272.89	0.152709	0.102120	7045.449
7	0.142657	1.018471	-11.4946	98186.33	0.140218	0.095406	6883.762
8	0.102372	0.730817	-11.8265	136833.0	0.158647	0.125842	10854.13
9	0.073143	0.522153	-12.1527	191514.4	0.164205	0.149215	15723.83
10	0.055517	0.396225	-12.4384	252317.6	0.160367	0.161866	20231.75
kps prom					0.152725	0.101157	7314.053
Regresion		r ²		Pendiente		Ordenada	
t vs. C		0.991194		-0.16086	x10 ⁻⁵	2.029920	
t vs. LnC		0.924774		-0.16277		-10.5827	
t vs. 1/C		0.792877		19144.07		4943.186	

CONSTANTE :

kps0 = 0.157070 E-5 (M/min)

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 3

(ABSORBANCIAS)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.15 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-3 M
 pH = 7.00
 TEMPERATURA = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBANCIA INICIAL (D⁰) = 0.27221

t (min)	%T	D	LnD	1/D	k'ps0 cm/M.min	k1 1/min	k'ps2 M/min.cm
1	55	0.259637	-1.34846	3.851526	0.012572	0.047288	0.177892
2	57.5	0.240332	-1.42573	4.160908	0.015938	0.062275	0.243636
3	59.5	0.225483	-1.48951	4.434923	0.015575	0.062776	0.253783
4	61.5	0.211124	-1.55530	4.736533	0.015271	0.063531	0.265724
5	64	0.193820	-1.64082	5.159425	0.015677	0.067928	0.297158
6	66	0.180456	-1.71226	5.541515	0.015292	0.068514	0.313135
7	68	0.167491	-1.78682	5.970466	0.014959	0.069377	0.32118
8	71	0.148741	-1.90554	6.725066	0.015433	0.075545	0.381179
9	73	0.136677	-1.99013	7.316512	0.015059	0.076550	0.404764
10	76	0.119166	-2.12706	8.390218	0.015302	0.082588	0.471658

n=0	n=1	n=2		
ord= 0.27221	ord=-1.23800	ord= 3.0131	k'ps0m=	0.015168
pend.=-0.01525	pend.=-0.08366	pend.= 0.9755		abs/min
r=-0.9997	r=-0.99400	r=0.976900		

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 3

(CONCENTRACIONES)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.15 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-3 M
 PH = 7.00
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBANCIA INICIAL (D₀) = 0.27221

t (min)	D	C x E5	LnC	1/C	kps0 (M/min) x E5	kps1 (1/min)	kps2 (1/(M.min))
1	0.259537	1.852493	-10.5958	57.52.18	0.146506	0.076075	3952.184
2	0.240332	1.715677	-10.6731	58.285.99	0.142161	0.076669	4142.999
3	0.225483	1.609673	-11.0368	62.124.40	0.150108	0.072371	4041.469
4	0.211124	1.507171	-11.1026	66.549.35	0.123206	0.070727	4057.338
5	0.193820	1.383678	-11.1881	72.271.23	0.122271	0.072686	4454.845
6	0.180456	1.289235	-11.2596	77.525.64	0.118627	0.073312	4604.257
7	0.167491	1.195681	-11.3342	83.634.30	0.114902	0.073490	4804.900
8	0.148741	1.061821	-11.4529	94.176.71	0.117270	0.079143	5522.089
9	0.136577	0.975707	-11.5378	102489.7	0.115310	0.079748	5832.189
10	0.119186	0.850645	-11.6744	117530.1	0.114915	0.085467	6753.018

kps = 0.124478 0.076069 4819.509

Regresion	r ²	Pendiente	Ordenada
t vs. C	0.998744	-0.10892 x E-5	1.943285
t vs. LnC	0.988779	-0.09366	-10.7854
t vs. 1/C	0.954204	6661.191	42207.60

CONSTANTE :

kps0 = 0.10892 x E-5 M/min

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 4

(CONCENTRACIONES)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.10 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-3 M
 pH = 7.00
 TEMPERATURA = 1p°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBANCIA INICIAL (D⁰) = 0.27352

t (min)	D	C xES	LnC	1/C	kps0 (M/min)	kps1 (1/min)	kps2 (1/min.M ES)
1	0.259637	1.853493	-10.5958	53952.18	0.145506	0.076075	3952.184
2	0.251811	1.797629	-10.9264	55928.80	0.101155	0.053309	2314.404
3	0.247951	1.770071	-10.9419	56494.90	0.075642	0.040709	2164.969
4	0.236572	1.688934	-10.9888	59210.41	0.077791	0.042277	2205.103
5	0.221848	1.583728	-11.0501	63142.11	0.083254	0.045573	2528.423
6	0.207608	1.482069	-11.1194	67473.21	0.086321	0.049951	2912.202
7	0.200459	1.431463	-11.1535	69509.81	0.081076	0.047578	2829.974
8	0.193320	1.383638	-11.1882	72273.23	0.077045	0.046053	2754.154
9	0.186456	1.338138	-11.2279	74825.54	0.079054	0.045374	3069.504
10	0.179696	1.295662	-11.2712	82065.91	0.078143	0.049547	3206.391
kps prob					0.077000	0.054785	3129.375
Regresion		R ²		Pendiente		Ordenada	
t vs. C		0.990322		-0.07303		1.952644	
t vs. LnC		0.982273		-0.04787		-10.8209	
t vs. 1/C		0.976008		3163.621		48067.69	

CONSTANTE :

kps0 = 0.07322 xE-5 M/min

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 4

(ABSORBANCIAS)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.10 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 PH = 7.00
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBANCIA INICIAL (D⁰) = 0.27352

t (min)	%T	D	LnD	1/D	k'ps0 cm/M.min	k1 i/min	k'ps2 M/min.cm
1	55	0.259637	-1.34846	3.851526	0.010882	0.052089	0.195486
2	56	0.251811	-1.37907	3.971217	0.010854	0.041346	0.157588
3	56.5	0.247951	-1.39452	4.033045	0.008522	0.032713	0.125668
4	58	0.236572	-1.44150	4.227042	0.009236	0.036260	0.142750
5	60	0.221848	-1.50575	4.507575	0.010334	0.041875	0.170307
6	62	0.207608	-1.57210	4.816762	0.010985	0.045953	0.193453
7	63	0.200659	-1.60614	4.983567	0.010408	0.044252	0.189646
8	64	0.193820	-1.64082	5.159425	0.009962	0.042055	0.187923
9	65	0.186456	-1.71226	5.541515	0.010340	0.046209	0.209497
10	67.5	0.170676	-1.76786	5.858360	0.010232	0.047148	0.220232
	n=0		n=1		n=2		
	ord= 0.27352	ord=-1.01025	ord= 1.6824	k'ps0m=	0.010376		
	pend.=-0.01025	pend.=-0.04787	pend.= 0.40727		abs/min		
	r=-0.96514	r= -0.6931	r=0.782517				

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 5

(ABSORSAENCIAS)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.05 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 pH = 7.00
 TEMPERATURA = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBIANCIA INICIAL (D⁰) = 0.27600

t(min)	%T	D	LnD	1/D	k'ps0 cm ² /M.min	k1 1/min	k'ps2 M/min.cm
2	54	0.267606	-1.31823	3.736833	0.004196	0.015442	0.058812
4	55	0.269637	-1.34846	3.951526	0.004090	0.015278	0.057084
6	56.5	0.247951	-1.39452	4.033045	0.004674	0.017861	0.068309
8	57.5	0.240332	-1.42573	4.160908	0.004458	0.017297	0.067214
10	58.5	0.232844	-1.45738	4.294718	0.004315	0.017003	0.067153
12	60	0.221848	-1.50575	4.507575	0.004512	0.018200	0.073698
14	61	0.214670	-1.53865	4.658309	0.004350	0.017949	0.073937
16	62	0.207608	-1.57210	4.816762	0.004274	0.017796	0.074598
18	63.5	0.197226	-1.62240	5.070318	0.004376	0.018669	0.080396
20	65	0.187086	-1.67618	5.345117	0.004445	0.019441	0.086096
n=0		n=1		n=2			
ord= 0.276		ord= -1.272		ord= 3.4932		k'ps0n= 0.004377	
pend.= -0.00459		pend.= -0.0194		pend.= 0.08675		abs/min	
r= -0.999		r= -0.9977		r= 0.993			

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CORRIDA 5

(CONCENTRACIONES)

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.05 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 PH = 7.00
 TEMPERATURA : = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705
 ABSORBANCIA INICIAL (D₀) = 0.27000

t (min)	D	C xES	LnC	1/C	kps0 (M/min) ES	kps1 (1/min)	kps2 (1/(min.M
1	0.267806	1.910381	-10.8556	52545.56	0.089618	0.045844	2345.565
2	0.259657	1.853493	-10.8958	53952.18	0.073253	0.038037	1976.092
3	0.247951	1.770071	-10.9419	56494.90	0.076642	0.040709	2164.969
4	0.240332	1.715677	-10.9731	58285.99	0.071090	0.038334	2071.499
5	0.232844	1.662222	-11.0047	60160.41	0.067555	0.036998	2032.083
6	0.221848	1.583728	-11.0531	63142.11	0.069378	0.038998	2190.353
7	0.214670	1.532482	-11.0860	65253.57	0.066788	0.038036	2179.084
8	0.207808	1.482069	-11.1194	67473.21	0.064741	0.037463	2184.151
9	0.197226	1.407954	-11.1707	71025.01	0.055782	0.039001	2336.113
10	0.187066	1.335569	-11.2235	74874.39	0.066445	0.040378	2487.439
kps prom					0.077884	0.043069	2399.943
Regresion		r ²		Pendiente		Ordenada	
t vs. C		0.998028		-0.06278		1.970703	
t vs. LnC		0.995611		-0.03891		-10.8193	
t vs. 1/C		0.987406		2430.577		48932.56	

CONSTANTE :

kps0 = 0.06278 xE-5 M/min

EXPERIENCIA 1

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

ORDEN RESPECTO A ACETONA

CORRIDA	k'ps.o.g	k'ps.o.a	k'ps.o.p	kps.o	C acet	Log(kps.o)	Log(C
#	ca/M/min	cm/M/min	cm/M/min	M/min x1E3	(M)		
1	0.029290	0.029109	0.029199	0.002085	0.250000	-5.68075	-0.60205
2	0.021880	0.021170	0.021525	0.001537	0.200000	-5.81318	-0.69897
3	0.015250	0.015388	0.015317	0.001094	0.150000	-5.96089	-0.82390
4	0.010250	0.010440	0.010345	0.000738	0.100000	-6.13139	-0.99999
5	0.004397	0.004372	0.004385	0.000313	0.050000	-6.50414	-1.30102

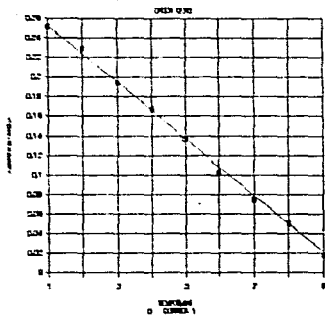
Regresion Log Cacet vs. Log kps.o

Log k1 = ordenada al origen = -5.02146

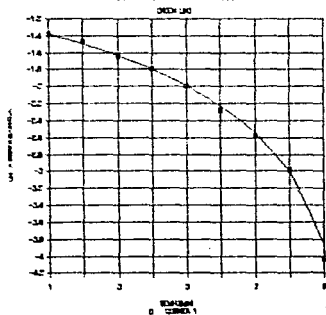
orden respecto a acetona = pendiente = 1.134010

r= 0.993720

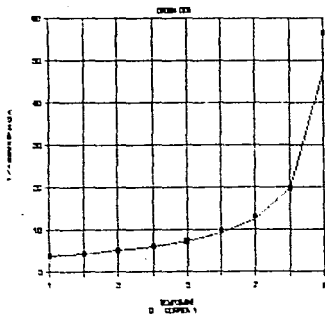
YODACION DE ACETONA



YODACION DE ACETONA

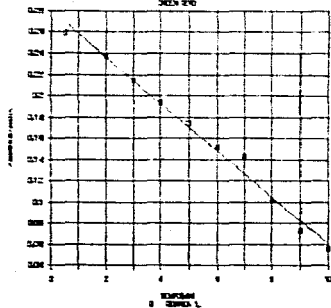


YODACION DE ACETONA



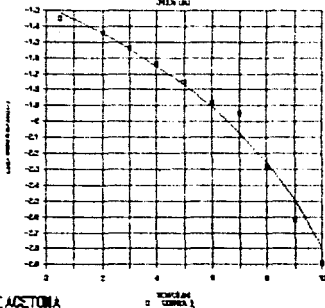
YODACION DE ACETONA

MESES 2010



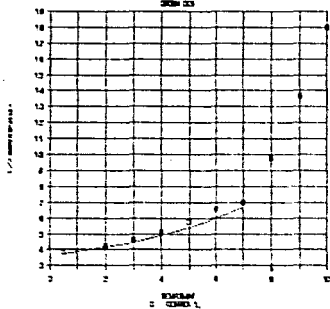
YODACION DE ACETONA

MESES 2011



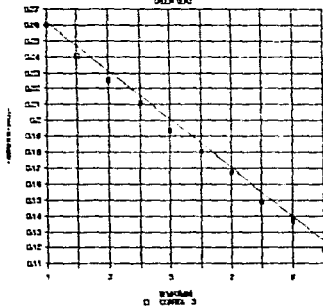
YODACION DE ACETONA

MESES 2012



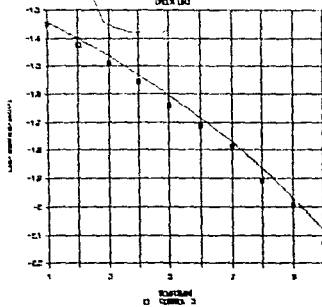
YODACION DE ACETONA

GRAN 100



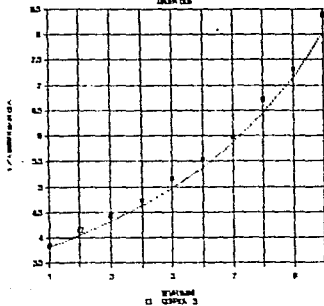
YODACION DE ACETONA

GRAN 100



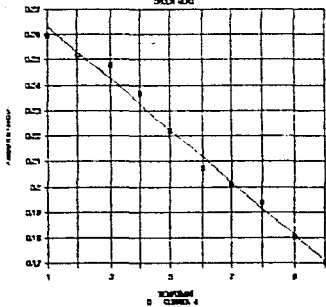
YODACION DE ACETONA

GRAN 100



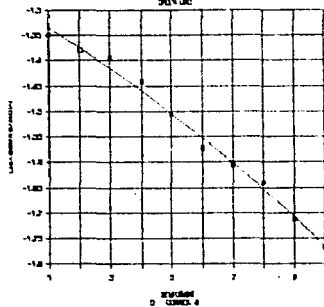
YODACION DE ACETONA

GRUPO 100



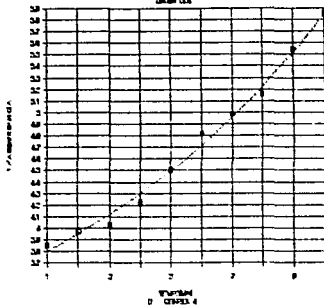
YODACION DE ACETONA

GRUPO 102



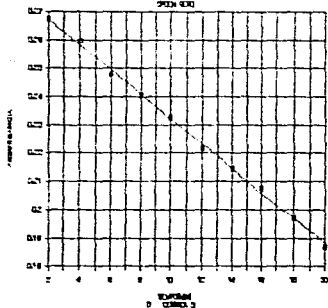
YODACION DE ACETONA

GRUPO 103



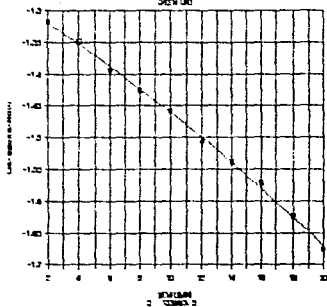
YODACION DE ACETONA

ORDEN 100



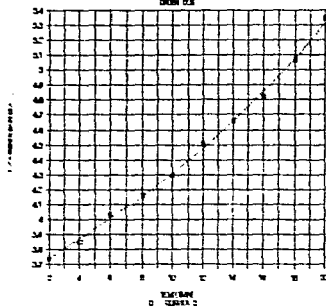
YODACION DE ACETONA

ORDEN 140



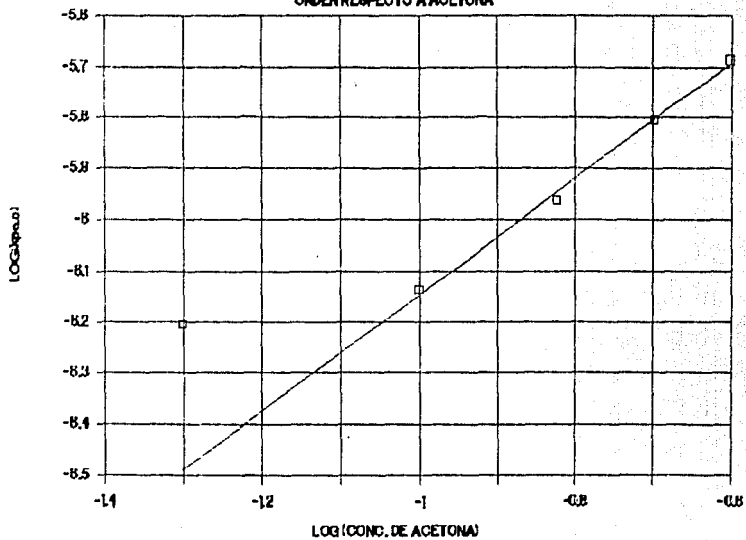
YODACION DE ACETONA

ORDEN 200



YODACION DE ACETONA

ORDEN RESPECTO A ACETONA



EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 1

(DATOS EXPERIMENTALES)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.5 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50006

t (min)	ΔT	D	D _{inf.} - D	(D _{inf.} - D) ₀	-r'	LOG(D - D) ₀	LOG(-r')
0	100	0	0.560667	0.537788	0.091514	-0.26938	-1.03850
0.5	90	0.045757	0.514909	0.492031	0.091514	-0.30800	-1.05850
1	81	0.091514	0.469152	0.443576	0.102505	-0.35303	-0.99010
1.5	72	0.142267	0.417999	0.399105	0.075577	-0.39891	-1.12160
2	66	0.180456	0.380211	0.359514	0.082785	-0.44428	-1.08204
2.5	60	0.221848	0.338818	0.321887	0.067716	-0.49229	-1.16930
3	55.5	0.255707	0.304960	0.290815	0.056579	-0.53638	-1.24734
3.5	52	0.283995	0.276670	0.261539	0.060523	-0.58246	-1.21807
4	48.5	0.314258	0.246409	0.234917	0.045967	-0.62908	-1.33754
4.5	46	0.337242	0.223425				
5	42.5	0.361510	0.199156				
inf	27.5	0.560667					

Regresion LOG(D-D)₀ VS. LOG(-r')

ORDEN RESPECTO A PERSULFATO

ORDENADA = -0.70126 = 0.959932 = 1

P = 2 0.875851

PENDIENTE 0.959932

CONSTANTE (kpsl 1/min) 0.198946

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 2

(DATOS EXPERIMENTALES)

t (min)	X/T	D	Dinf.- D	(Dinf-D)m	-r'	LOG(D-D)m	LOG(-r')
0	100	0	0.568636	0.540877	0.111034	-0.26690	-0.95454
0.5	88	0.055517	0.513118	0.496456	0.066650	-0.30411	-1.17619
1	81.5	0.088842	0.479793	0.461745	0.072192	-0.33559	-1.14150
1.5	75	0.124938	0.443697	0.428715	0.059926	-0.36783	-1.22238
2	70	0.154901	0.413734	0.394275	0.077836	-0.40420	-1.10881
2.5	64	0.193820	0.374816	0.360801	0.056057	-0.44273	-1.25136
3	60	0.221848	0.346787	0.335649	0.044552	-0.47411	-1.35112
3.5	57	0.244125	0.324511	0.310750	0.055042	-0.50758	-1.25930
4	53.5	0.271646	0.296990	0.284458	0.050124	-0.54598	-1.29994
4.5	50.5	0.296708	0.271927				
5	48.5	0.314258	0.254377				
inf	27	0.568636					

Regresion LOG(D)m VS. LOG(-r')

ORDENADA -0.78996

R ^ 2 0.846409

PENDIENTE 1.00176

ORDEN RESPECTO A PERSULFATO = 1.001760 = 1

CONSTANTE [kpsl 1/min] = 0.162195

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 2

(DATOS DE GRAFICA)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.4 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50006

t (min)	(Di-D)	(Di-D)m	-r' (abs/min)	Log(Di-D)	Log(-r')
1	0.48	0.47	-0.08333	-0.32790	-1.07918
1.24	0.46				
1.42	0.45	0.435	-0.07142	-0.36151	-1.14612
1.84	0.42				
2.82	0.36	0.35	-0.0625	-0.45593	-1.20411
3.14	0.34				
4.5	0.272	0.263	-0.036	-0.58004	-1.44369
5	0.254				

REGRESION LOG(Di-d)m VS. LOG(-r')

Ordenada : -0.62579 =logkps

R^2 0.956067

pendiente 1.373573 =alfa

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 3

(DATOS EXPERIMENTALES)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.3 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50000

t(min)	IT	D	D _{inf} - D	(D _{inf} - D) _n	-r'	LOG(D - D) _n	LOG(-r')
0	100	0	0.568536	0.550530	0.072424	-0.25921	-1.14011
0.5	92	0.036212	0.532424	0.512669	0.079017	-0.29016	-1.10227
1	84	0.075720	0.492915	0.476823	0.064369	-0.32164	-1.19132
1.5	78	0.107905	0.460730	0.449299	0.045725	-0.34746	-1.33983
2	74	0.130768	0.437867	0.419506	0.073445	-0.37726	-1.13403
2.5	68	0.167491	0.401145	0.391347	0.039191	-0.40743	-1.40681
3	65	0.187089	0.381549	0.371288	0.041043	-0.43028	-1.38675
3.5	62	0.207806	0.361027	0.348410	0.050471	-0.45790	-1.29695
4	58.5	0.232844	0.335792	0.322395	0.053586	-0.49161	-1.27094
4.5	55	0.259527	0.308998				
5	53	0.275724	0.292912				
inf	27	0.568536					

Regresion LOG(D)_n VS. LOG(-r')

ORDEN RESPECTO A PERSULFATO

ORDENADA -0.85287

= 0.902343 = 1

R ^ 2 0.874943

CONSTANTE [kpsl l/min]

PENDIENTE 0.902343

0.130957

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 3

(DATOS DE GRAFICA)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.3 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-3 M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50006

t (min)	(Di-D)	(Di-D) _m	-r' (abs/min)	Log(Di-D)	Log(-r')
1.25	0.48	0.47	-0.06896	-0.32790	-1.16136
1.54	0.46				
2.226	0.42	0.41	-0.05347	-0.38721	-1.27184
2.6	0.4				
2.6	0.4	0.39	-0.05	-0.40893	-1.30102
3	0.38				
3.42	0.36	0.35	-0.04545	-0.45593	-1.34242
3.86	0.34				

REGRESION LOG(Di-d)_m VS. LOG(-r')

Ordenada : -0.70392 = log kps

R² 0.963005

pendiente 1.431004 = alfa

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 4

(DATOS EXPERIMENTALES)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.2 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2×10^{-5} M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50000

t (min)	%T	D	D _{inf.} - D	[D _{inf.} - D] _m	-r'	LOG[D-D] _m	LOG(-r')
0	100	0	0.568636	0.568636	0.049136	-0.25465	-1.30859
0.5	94.5	0.024568	0.544068	0.533473	0.042378	-0.27288	-1.37285
1	90	0.045757	0.522873	0.507897	0.059926	-0.29422	-1.22238
1.5	84	0.075720	0.492915	0.482320	0.042378	-0.31666	-1.37285
2	80	0.096910	0.471726	0.463426	0.033198	-0.33401	-1.47888
2.5	77	0.113509	0.455126	0.428136	0.035987	-0.36941	-1.44384
4	68	0.167491	0.401145	0.396301	0.019374	-0.40197	-1.71276
4.5	65.5	0.177178	0.391457	0.379717	0.046962	-0.42053	-1.32825
5	63	0.200659	0.367976				
inf		27	0.568636				

Regresion LOG[D]_m VS. LOG(-r')

ORDENADA -0.92836

PENDIENTE 1.311678

ORDEN RESPECTO A PERSULFATO = 1.311678 = 1

CONSTANTE (kpsl 1/min) 0.107825

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 4

(DATOS DE GRAFICA)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.2 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50000

t (min)	(Di-D)	(D1-D)m	-r' (abs/min)	Log(D1-D)Log(-r')
0.128	0.56	0.55	-0.0625	-0.25963 -1.20411
0.448	0.54			
0.448	0.54	0.53	-0.05681	-0.27572 -1.24551
0.8	0.52			
1.16	0.5	0.49	-0.05555	-0.30980 -1.25527
1.52	0.48			
1.9	0.46	0.45	-0.04761	-0.34678 -1.32221
2.32	0.44			

REGRESION LOG(D1-d)m VS. LOG[-r']

Ordenada : -0.89514 = log kps

R² 0.919918

pendiente 1.213602 = alfa

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 5

(DATOS DE GRAFICA)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.1 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50006

t (min)	(Di-D)	(Di-D)m	-r' (abs/min)	Log (Di-D)	Log (-r')
0.12	0.56	0.55	-0.06097	-0.25963	-1.21484
0.448	0.54				
0.8	0.52	0.514	-0.06	-0.28903	-1.22184
1	0.508				
1	0.508	0.494	-0.05384	-0.30627	-1.26884
1.52	0.48				
2.32	0.44	0.43	-0.05263	-0.36653	-1.27875
2.7	0.42				
2.7	0.42	0.41	-0.04545	-0.38721	-1.34242
3.14	0.4				
3.52	0.38	0.37	-0.04166	-0.43179	-1.38021
4	0.36				

REGRESION LOG(Di-D)m VS. LOG(-r')

Ordenada : -0.95806 = logkps

R² 0.920492

EXPERIENCIA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

CORRIDA 5

(DATOS EXPERIMENTALES)

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.1 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 23 °C
 FUERZA IONICA = 0.50000

t(min)	X _T	D	D _{inf} - D	[D _{inf} -D] _m	-r'	LOG[D-D] _m	LOG[-r']
0	100	0	0.568636	0.552877	0.063034	-0.25737	-1.20042
0.5	93	0.031517	0.537119	0.522637	0.057927	-0.28179	-1.23711
1	87	0.060480	0.508155	0.495502	0.051410	-0.30512	-1.26894
1.5	82	0.086186	0.482450	0.468788	0.054646	-0.32902	-1.26243
2	77	0.113509	0.455126	0.443543	0.046335	-0.35306	-1.33408
2.5	73	0.136677	0.431959	0.419722	0.048947	-0.37703	-1.31026
3	69	0.161150	0.407485	0.396181	0.045215	-0.40210	-1.34471
3.5	65.5	0.183758	0.384677	0.374696	0.040722	-0.42631	-1.39016
4	62.5	0.204119	0.364516	0.355651	0.035457	-0.44897	-1.45029
4.5	60	0.221848	0.346787	0.335649	0.044552	-0.47411	-1.35112
5	57	0.244125	0.324511				
inf	27	0.568636					

Regresion LOG[D-D]_m VS. LOG[-r'] ORDEN RESPECTO A PERSULFATO

ORDENADA -0.96525 = 0.955283 = 1

R² = 2 0.824113 CONSTANTE [lpsl l/min]

PENDIENTE 0.955283 0.1026

EXPERIENCIA 2

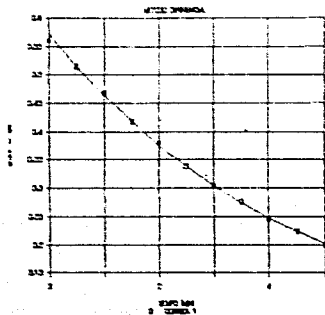
CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

(METODO DIFERENCIAL)

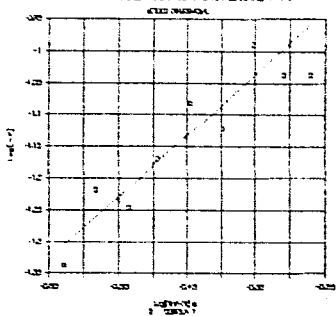
ORDEN RESPECTO A YODURO

CORRIDA	[KI]	kps1	Log[KI]	Log(kps1)
	M	(1/min)		
1	0.5	0.198948	-0.30102	-0.70126
2	0.4	0.162196	-0.39794	-0.78995
3	0.3	0.130957	-0.52287	-0.88286
4	0.2	0.107925	-0.69897	-0.96728
5	0.1	0.102600	-1	-0.98885
ORDENES :	respecto a persulfato	1		1
	respecto a yoduro		0.715493	1
	total		1.715493	2
constante :	k2 =	0.319733	1/M/min	

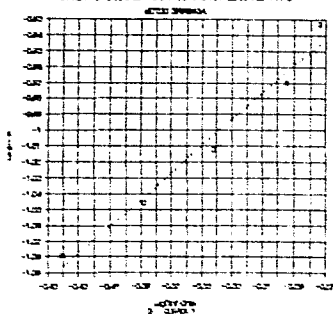
OXIDACION DE YODOO POR PERSULFATO



OXIDACION DE YODOO POR PERSULFATO

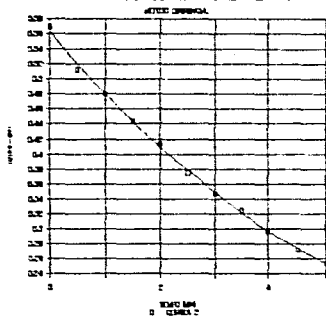


OXIDACION DE YODOO POR PERSULFATO

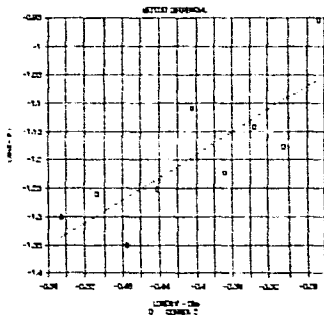


• DATOS LEIDOS DE GRÁFICA (ve. (Din. + D))

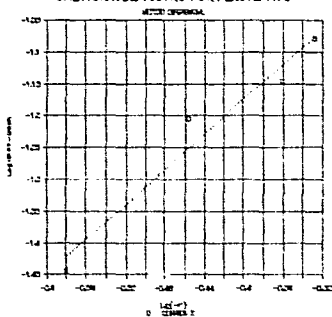
OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO



OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO

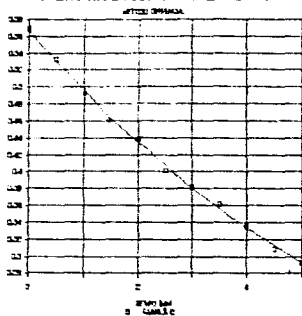


OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO

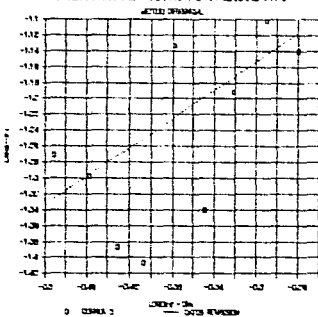


* DATOS LEIDOS DE GRAFICA t vs. (D) vs. D *

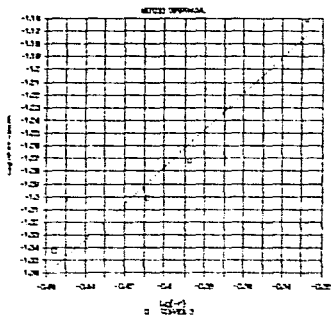
OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO



OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO

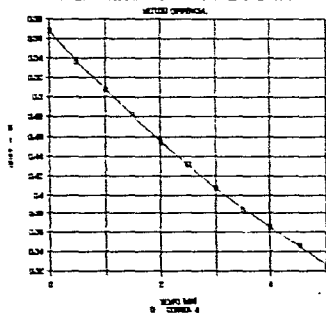


OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO

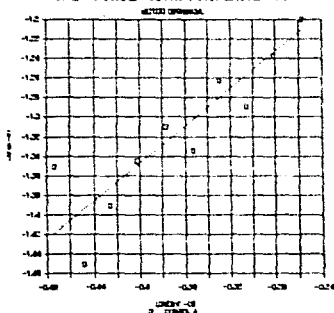


* DATOS LEIDOS DE GRAFICA t vs. (Dinf - D)

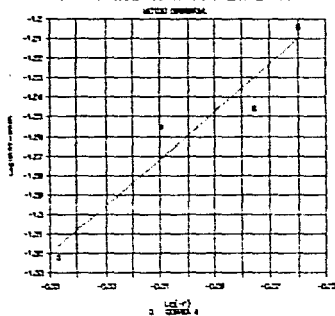
OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO



OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO

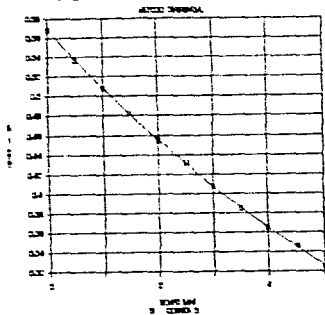


OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO

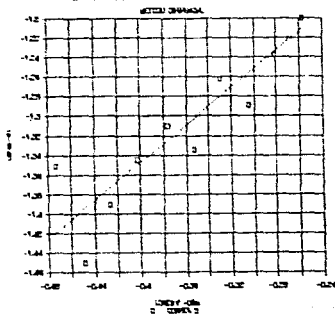


* DATOS LEIDOS DE GRAFICA t vs. (Dinf - D)

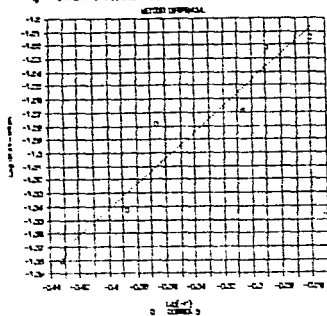
OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO



OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO



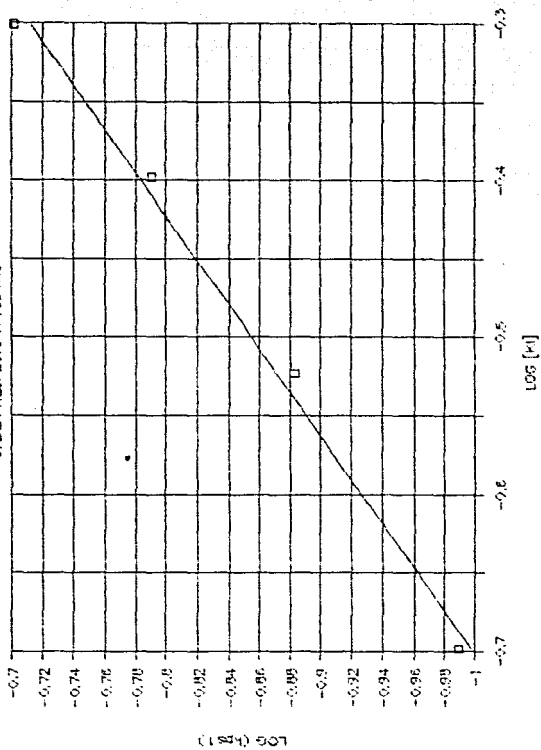
OXIDACION DE YODOURO POR PERSULFATO



* DATOS LEIDOS DE GRAFICA t vs. (Dinf - D)

OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

ORDEN DE YODURO RESPECTO A YODURO



EXPERIENCIA 3

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 pH = 7.00
 TEMPERATURA = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

CORRIDA 1

CONCENTRACION
 INICIAL DE YODO = 1 E-5M

t(min)	%T	D
0.5	77	0.113509
1	77.5	0.110698
1.5	80	0.096910
2	82	0.086186
2.5	84	0.075720
3	87	0.060480
3.5	89	0.050609
4	92	0.036212
4.5	95	0.022276
5	97	0.013228

Regresion t vs. D

ordenada 0.131481

pendiente=0.02359

r = 0.99914

tiempo de vida media

=2.75 min

velocidad inicial

=0.027575 abs/min

CORRIDA 2

CONCENTRACION
 INICIAL DE YODO=2E-5M

t(min)	%T	D
1	56	0.251811
2	59	0.229147
3	64	0.193820
4	68	0.167491
5	73	0.136677
6	79	0.102372
7	84	0.075720
8	89	0.050609
9	96	0.017728

Regresion t vs. D

ordenada =0.282249

pendiente= -0.029297

r = 0.99913

tiempo de vida media

=4.70 min

velocidad inicial

=0.02653 abs/min

EXPERIENCIA 3

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 PH = 7.00
 TEMPERATURA = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

CORRIDA 3

CONCENTRACION
 INICIAL DE YODO = $3 \times 10^{-5} M$

t (min)	%T	D
1	46.5	0.332547
2	49	0.309803
3	52	0.283996
4	55	0.259637
5.25	60	0.221848
6	64	0.193820
7.25	70	0.154901
8	74	0.130768
9	79	0.102372
10	83	0.080921

Regresion t vs D

ordenada = 0.36881

pendiente = -0.029144

r = 0.99851

tiempo de vida media

= 6.00 min

velocidad inicial

= 0.029144 abs/min

CORRIDA 4

CONCENTRACION
 INICIAL DE YODO = $4 \times 10^{-5} M$

t (min)	%T	D
1	29.5	0.530177
2	31.5	0.501689
3	33.5	0.474955
4	36	0.443697
5	38	0.420216
6	41	0.387216
7	43.5	0.361510
8	46	0.337242
9	49	0.309803
10	52.5	0.279840

Regresion t vs. D

ordenada = 0.556780

r = 0.999458

pendiente = 0.02766

tiempo de vida media

= 10.06 min

rapidez inicial

= 0.02766 abs/min

EXPERIENCIA 3

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 pH = 7.00
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

RAPIDEZ INICIAL

CORRIDA	Do	r'o abs/min	Log Do	Log r'o	
1	0.1352	0.027576	-0.86902	-1.55946	Regresion LogDo vs log r'o
2	0.2822	0.026530	-0.54944	-1.57626	ordenada = -1.54673
3	0.3688	0.029500	-0.43320	-1.53017	pendiente = 0.017551
4	0.5567	0.027670	-0.25437	-1.55798	

Logkps0' = -1.54673, kps0' = 0.0285316 abs/min orden = 0.017 = 0

ka = 2.038E-6 1/min

EXPERIENCIA 3

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M

pH = 7.00

TEMPERATURA = 10°C

FUERZA IONICA = 0.08705

TIEMPOS DE VIDA MEDIA

CORRIDA	Co yodo (M)	tiempo de vida media (min)	LogCo yodo	Logt1/2
1	0.00001	2.75	-5	0.439332
2	0.00002	4.71	-4.69897	0.673020
3	0.00003	6.01	-4.52287	0.778874
4	0.00004	10.06	-4.39794	1.002597

Regresion Log(Co) vs. Log (t1/2)

ordenada = -5.4472 = $(1/(1-a)) \cdot \text{Log}(k(a-1)/(2^{(a-1)}(a-1)))$

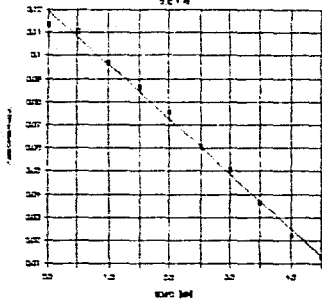
R = 0.957267

pendiente = 1.091665 = $1/(1-a)$

a=0.0834 $k'_{ps0}=5.11E-6 \text{ M/min}$, $k'_{ps0}=0.07166 \text{ cm}^2/\text{min}$

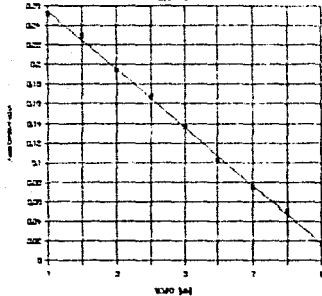
YODACION DE ACETONA

2.01 m



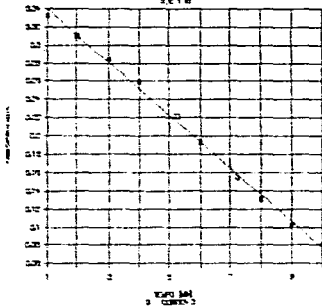
YODACION DE ACETONA

2.01 m



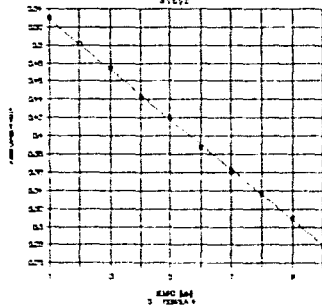
YODACION DE ACETONA

2.01 m



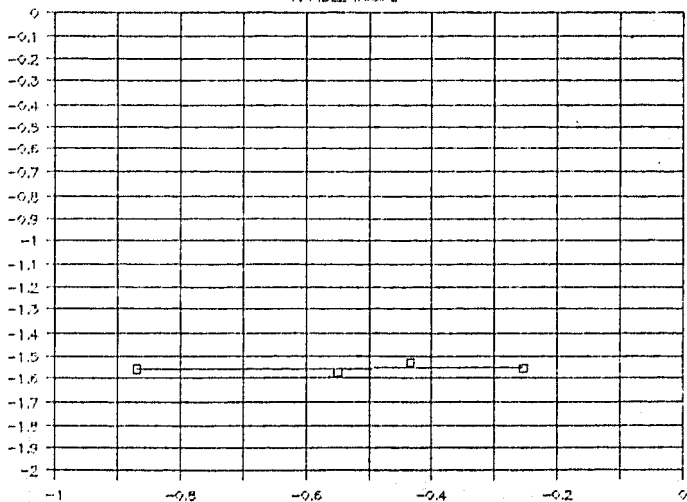
YODACION DE ACETONA

2.01 m



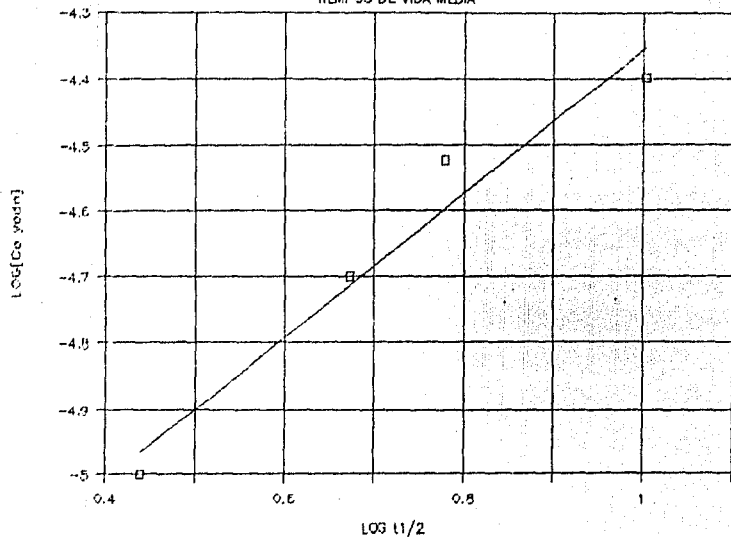
YODACION DE ACETONA

VELOCIDAD INICIAL



YODACION DE ACETONA

TIEMPOS DE VIDA MEDIA



EXPERIENCIA 4

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M

CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-3 M

pH = 7.00

FUERZA IONICA = 0.08705

CORRIDA 1

T = 5 °C

XT	D	k'ps.o cm/M/min
4	61	0.214670
6	65	0.187086
8	67	0.173925
10	69	0.161150
12	73	0.136677
14	77	0.113509
16	79	0.102372
18	83	0.080921
20	85	0.070581
22	91	0.040958

Regresion t vs. D

ordenada = 0.248079

r² = 0.993654

pendiente = -0.00922

k'ps.o.p = 0.009214

kps.o (1E3) = 0.000658

k1 (1E3) [1/min] = 0.002632

CORRIDA 2

T = 10 °C

t (min)	XT	D	k'ps.o cm/M/min
3.5	66	0.180456	0.013212
5.25	70	0.154901	0.013675
7	73	0.136677	0.012860
9	81	0.091514	0.015020
11	87	0.060480	0.015110
13	89.5	0.048176	0.013732
15	98.1	0.008330	0.014557
17	100	0	0.013335

Regresion t vs. D

ordenada = 0.2267

r² = 0.983738

pendiente = -0.01403

k'ps.o.p = 0.013984

kps.o (1E3) = 0.000998

k1 (1E3) [1/min] = 0.003995

EXPERIENCIA 4

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA
CORRIDA 5

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 pH = 7.00
 FUERZA IONICA = 0.08705
 TEMPERATURA = 26 °C

t (min)	%T	D	k'ps.o cm/M/min	Regresion t vs. D
0.5	64	0.193820	0.071535	ordenada = 0.229588
0.75	67.5	0.170696	0.078522	r ² = 0.994648
1	70.5	0.151810	0.077777	pendiente = -0.07975
1.25	74	0.130768	0.079055	
1.5	76	0.107905	0.081121	
1.75	82	0.086186	0.081943	
2	86	0.065501	0.082043	k'ps.o.p = 0.079460
2.25	90	0.045757	0.081702	
2.5	94	0.026872	0.081086	kps.o (1E3) = 0.005675
2.75	98	0.008773	0.080296	
3	99.5	0.002176	0.075803	k1 (1E3) [1/min]= 0.022703

EXPERIENCIA 4

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

EFECTO DE TEMPERATURA

CORRIDA	k1(i/min) x1000	k1(i/seg) x1000	T (C)	T (K)	1/T	Ln(k1)	Ln(Nhk/RT)
1	0.002732	0.000045	5	278	0.003597	-12.9970	-46.2922
2	0.003995	0.000066	10	283	0.003533	-12.6170	-45.9300
3	0.008234	0.000137	15	288	0.003472	-11.8938	-45.2243
4	0.014409	0.000240	21	294	0.003401	-11.3342	-44.6854
5	0.022703	0.000378	26	299	0.003344	-10.8796	-44.2476

Regresion 1/T vs. Ln k1

ordenada = 18.08474 = Ln A , A=7.14 E7 1/seg

R ^ 2 = 0.992559

pendiente = -8654.54 = -Ea/R , Ea=17176.6 cal/gmo

Regresion 1/T vs. Ln(Nhk/RT)

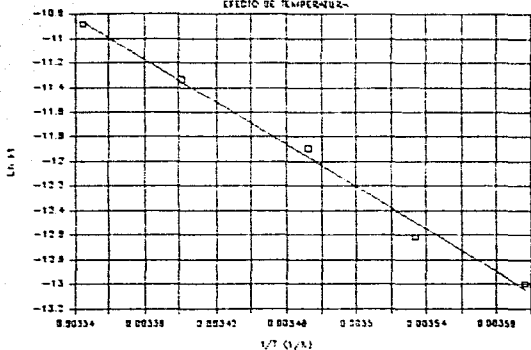
ordenada = -16.2470 = S*/R , S*=32.28cal/gmol

R ^ 2 = 0.992044

pendiente = -8366.27 = - H*/R , H*=16623.8 cal/g

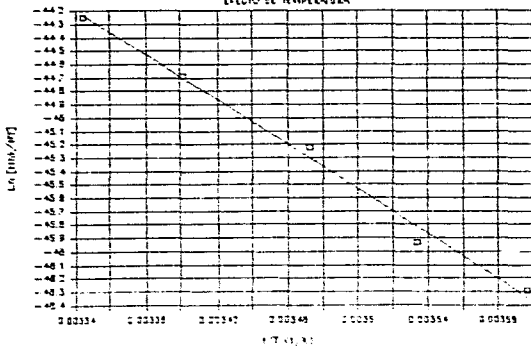
YODACION DE ACETONA

EFECTO DE TEMPERATURA



YODACION DE ACETONA

EFECTO DE TEMPERATURA



EXPERIENCIA 5

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

CORRIDA 1

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.5 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 20 °C
 FUERZA IONICA = 0.30005

t(min)	ZT	D	Dinf.- D	ln(Dinf-D)	kps1
0	100	0	0.568636	-0.56451	
1.5	75	0.124938	0.443697	-0.81261	0.165398 kps1(1/min)
2	69	0.161150	0.407485	-0.89775	0.166618
2.5	64	0.193820	0.374816	-0.98131	0.166722 0.16075
3	60	0.221848	0.346787	-1.05904	0.164842
3.5	57	0.244125	0.324511	-1.12543	0.160263 k2(1/min/M)
4	53	0.275724	0.292912	-1.22768	0.165842
4.5	50	0.301029	0.267606	-1.31823	0.167494 0.33015
5	48	0.318758	0.249877	-1.38678	0.164454
inf	27	0.568636			0.165204

Regresion: t vs Ln(Di-D)
 ordenada -0.56505
 r² = 0.998433
 pendiente -0.16494

EXPERIENCIA 5

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

CORRIDA 2

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.5 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2×10^{-5} M
 TEMPERATURA = 20 °C
 FUERZA IONICA = 0.00006

t (min)	ZT	D	Dinf.	- D ln(Dinf-D)	kps1
0	100	0	0.552841	-0.59268	
1.5	73	0.136677	0.415164	-0.87667	0.189327
2	68	0.167491	0.385350	-0.95360	0.180458
2.5	62.5	0.204119	0.348721	-1.05348	0.184318
3	58	0.236572	0.316269	-1.15115	0.186158
3.5	55	0.259637	0.293204	-1.22688	0.181200
4	52	0.283796	0.268845	-1.31361	0.180234
4.5	48	0.318758	0.234083	-1.45207	0.170976
5	46	0.337242	0.215599	-1.53433	0.188329
inf	28	0.552841			0.185125

Regresion: t vs Ln(Di-D)
 ordenada = -0.57988 kps1[1/min]
 r^2 = 0.996111 0.187231
 pendiente = -0.18933 k2[1/min/M]
 0.374462

EXPERIENCIA 5

KINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

CORRIDA 3

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.5 M

CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M

TEMPERATURA = 20 °C

FUERZA IONICA = 0.70000

t (min)	XT	D	Dinf.- D	ln(Dinf-D)	kpsl	kpsl(1/m)
0	100	0	0.560667	-0.57862		
1.5	72	0.142667	0.417999	-0.87227	0.195764	0.206785
2	66	0.180456	0.380211	-0.96702	0.194200	
2.5	60	0.221848	0.338818	-1.08229	0.201465	12(1/M/m)
3	55.5	0.255707	0.304960	-1.18757	0.202982	
3.5	52	0.283996	0.276670	-1.28492	0.201799	0.413571
4	48.5	0.314258	0.246409	-1.40076	0.205533	
4.5	46	0.337242	0.223425	-1.49867	0.204455	
5	43.5	0.361510	0.199156	-1.61366	0.207007	
inf	27.5	0.560667				0.201651

Regresion: t vs Ln(Di-D)

ordenada = -0.54249

r^2 = 0.999637

pendiente = -0.21192

EXPERIENCIA 5

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

CORRIDA 4

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.5 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 20 °C
 FUERZA IONICA = 0.80000

t (min)	X _T	D	D _{inf.} - D	ln(D _{inf.} - D)	k _{psl}
1.5	70	0.154901	0.390253	-0.94095	0.222849 kpsl[1/m]
2	63	0.200659	0.344495	-1.06547	0.229494
2.5	57	0.244125	0.301029	-1.20054	0.237544 0.251991
3	52	0.283990	0.261158	-1.34202	0.245314
3.5	48	0.318758	0.226396	-1.48546	0.251080 k2[1/min]
4	45	0.346787	0.198367	-1.61763	0.252737
4.5	43	0.366531	0.178623	-1.72247	0.247953 0.503983
5	41	0.387216	0.157938	-1.84554	0.247772
inf	26.5	0.545155			0.241843

Regresion: t vs Ln(D_{inf.} - D)
 ordenada -0.55063
 r² = 0.99847
 pendiente -0.26214

EXPERIENCIA 5

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

CORRIDA 5

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO : 0.5 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO : 2 E-5 M
 TEMPERATURA : 20 °C
 FUERZA IONICA : 0.0000

t(min)	XI	D	Dinf. - D	ln(Dinf-D)	kps1
1.5	65	0.187085	0.381549	-0.96351	0.266000 kps1(1/min)
2	57.5	0.240332	0.328304	-1.11381	0.274650
2.5	52.5	0.279840	0.288795	-1.24203	0.271008 0.285664
3	48	0.319758	0.249877	-1.38678	0.274090
3.5	44	0.358547	0.212088	-1.55074	0.281781 k2(1/min/M)
4	41	0.387216	0.181420	-1.70693	0.285606
4.5	39	0.408935	0.159700	-1.82445	0.282208 0.571329
5	37	0.431798	0.136837	-1.98895	0.284888
inf	27	0.568536			0.277529

Regresion:	t vs ln(Di-D)
ordenada	-0.51852
r ²	0.999337
pendiente	-0.29380

EXPERIENCIA 5

CINETICA DE LA OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

EFFECTO SALINO PRIMARIO

CONCENTRACION INICIAL DE YODURO = 0.5 M
 CONCENTRACION INICIAL DE PERSULFATO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 20 °C

CORRIDA	I	k2[1/M/min]	Log1.2	SGRT(I)	g(I)
1	0.500066	0.53015	-0.48128	0.707153	0.414229
2	0.600066	0.374462	-0.42659	0.774639	0.436505
3	0.700066	0.413571	-0.38344	0.836699	0.455545
4	0.800066	0.503983	-0.29758	0.894464	0.472146
5	0.900066	0.571329	-0.24311	0.948718	0.486842

Regresion g(I) vs.Lg[k2]

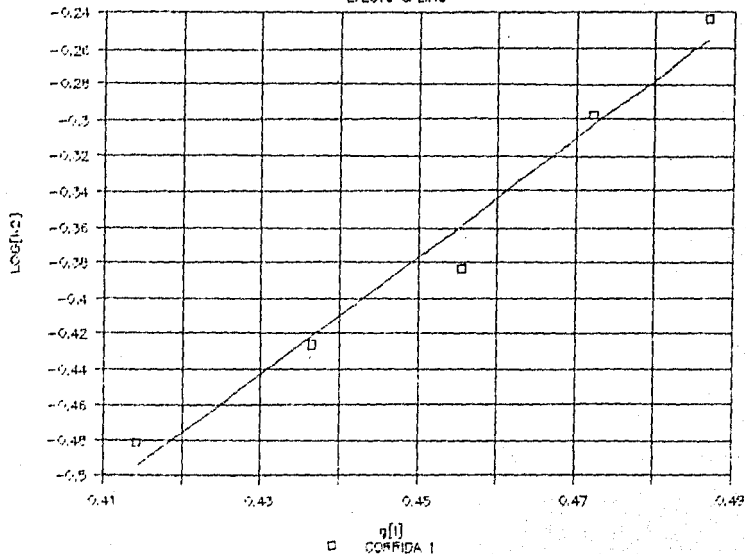
Ordenada = Log k2o = -1.86490
 R ^2 = 0.972540
 pendiente = ZA.ZB = 3.307545

EFFECTO SALINO POSITIVO

k2o = 0.013714 1/M/min

OXIDACION DE YODURO POR PERSULFATO

EFFECTO SALINO



EXPERIENCIA 6

EFECTO DE CATALIZADOR (REACCION SIN CATALIZADOR)

TEMPERATURA	TIEMPO	1/T	Ln t
T (C)	t (seg)	(1/K)	
20	166	0.003424	5.111987
25	97	0.003367	4.574710
30	69	0.003311	4.234100
35	45	0.003257	3.806662
40	32	0.003205	3.465735

REGRESION 1/T VS. Ln t

PENDIENTE = 7406.322

ORDENADA = -20.2990 Ea = 14814 cal/gmol

R² = 0.995561

(REACCION CON CATALIZADOR)

TEMPERATURA	TIEMPO	1/T	Ln t
T (C)	t (seg)	(1/K)	
20	95.5	0.003424	4.559126
25	60	0.003367	4.094344
30	45	0.003311	3.806662
35	32	0.003257	3.465735
40	24	0.003205	3.178055

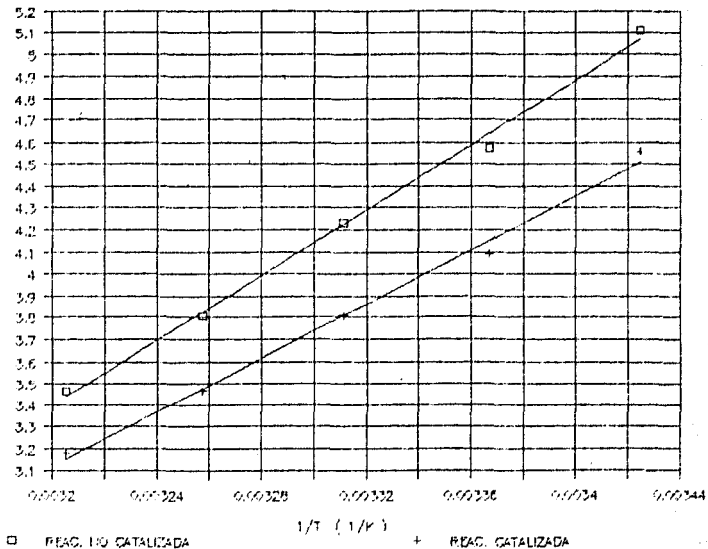
REGRESION 1/T VS. Ln t

PENDIENTE = 6186.022

ORDENADA = -16.6739 Ea = 12373 cal/gmol

R² = 0.994258

EFFECTO DE CATALIZADOR



EXPERIENCIA 7

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA.

PH = 7.4

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

t(seg)	Corrida1	Corrida2	Corrida3	Corrida4	Corrida5	Corrida6
0						
30	0.247951	0.229147	0.236572	0.221848	0.236572	0.218244
60	0.236572	0.214670	0.207608	0.187086	0.200659	0.173925
90	0.211124	0.193820	0.187086	0.154901	0.154901	0.128427
120	0.207608	0.170696	0.161150	0.119186	0.119186	0.083546
150	0.187086	0.148741	0.136677	0.083546	0.070581	0.037157
180	0.173925	0.124938	0.105130	0.045757	0.040958	
210	0.161150	0.105130	0.070581	0.013228	0.008773	
240	0.136677	0.083546	0.048176			
270	0.119186	0.060480	0.031517			
300	0.102372	0.036212	0.017728			
330	0.083546	0.017728	0.004364			
360	0.068033					
390	0.050609					
420	0.036212					

REGRESION TIEMPO VS. ABSORBANCIA

	CORRIDA 1	CORRIDA 2	CORRIDA 3	CORRIDA 4	CORRIDAS	CORRIDA
ORDENADA	0.269158	0.256220	0.255834	0.257918	0.274107	0.263457
PENDIENTE	-0.00055	-0.00072	-0.00081	-0.00116	-0.00129	-0.00149
R ²	0.996504	0.998958	0.988062	0.999634	0.996297	0.999988

EXPERIENCIA 7

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONSTANTE CATALITICA DEL FOSFATO MONOACIDO

PH = 7.4

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

CORRIDA	[HPO4=] [M]	kps'o [abs/min]	k1 [1/min] ES
1	0.001955	0.000554	0.015829
2	0.003910	0.000723	0.020670
3	0.005865	0.000811	0.023184
4	0.007820	0.001166	0.033310
5	0.009775	0.001294	0.036755
6	0.011730	0.001490	0.042547

REGRESION (HPO4=) VS k1

PENDIENTE (kHPO4) 2.814319

ORDENADA (S7.4) 0.009492

R² 0.977983

EXPERIENCIA 7

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

PH = 7.6

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

t(seg)	Corrida1	Corrida2	Corrida3	Corrida4	Corrida5	Corrida6
0	0.319215	0.283996	0.320821	0.306201	0.302965	0.292429
20	0.301029	0.267606	0.301029	0.275724	0.275724	0.259637
40	0.292429	0.251811	0.275724	0.251811	0.251811	0.229147
60	0.263996	0.232844	0.251811	0.232844	0.214670	0.193820
80	0.267606	0.214670	0.236572	0.207608	0.193820	0.161150
100	0.251811	0.197226	0.218244	0.180456	0.154901	0.130768
120	0.236572	0.180456	0.197226	0.167491	0.133712	0.096910
140	0.221848	0.161150	0.177178	0.133712	0.113507	
160	0.207608	0.145693	0.148741	0.107905		
180	0.193820	0.127843	0.130768	0.075720		
200	0.180456	0.110698	0.102372	0.045757		
220	0.167491	0.096367	0.088842	0.031517		
240	0.154901	0.075720				
260	0.142667	0.060480				
280	0.130768					
300						

CORRIDA 1 CORRIDA 2 CORRIDA 3 CORRIDA 4 CORRIDA 5 CORRIDA 6

ORDENADA 0.319215 0.284603 0.320821 0.306201 0.302965 0.292716
 FENDIENTE-0.00068 -0.00086 -0.00106 -0.00125 -0.00139 -0.00163
 R^2 0.997784 0.999667 0.997266 0.995358 0.992750 0.999646

EXPERIENCIA 7

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONSTANTE CATALITICA DEL FOSFATO MONOACIDO

PH = 7.6

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2×10^{-5} M
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

CORRIDA	[HPO ₄]= [M]	kps'o [abs/min]	k1 [1/min] ES
1	0.002120	0.000683	0.019526
2	0.004240	0.000850	0.024557
3	0.006360	0.001061	0.030276
4	0.008480	0.001255	0.035859
5	0.010600	0.001397	0.039906
6	0.012720	0.001630	0.046544

REGRESION [HPO₄]= VS k1

FENDIENTE (kHPO₄) = 2.516194 1/mol/min
 ORDENADA (B7.4) = 0.014111 ES
 R² = 0.997576

EXPERIENCIA 7

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

PH = 7.8

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

(seg)	Corrida1	Corrida2	Corrida3	Corrida4	Corrida5	Corrida6
0	0.228971	0.242684	0.240941	0.236809	0.232898	0.236299
10	0.236572	0.236572	0.221848	0.214670	0.214670	0.214670
20	0.229147	0.221848	0.214670	0.207608	0.207608	0.193820
30	0.221848	0.207608	0.200659	0.193820	0.193820	0.173925
40	0.207608	0.200659	0.193820	0.180456	0.167491	0.154901
50	0.200659	0.193820	0.180456	0.167491	0.154901	0.130768
60	0.193820	0.187086	0.161150	0.154901	0.119186	0.110698
70	0.180456	0.173925	0.145693	0.133712	0.096910	0.071914
80	0.173925	0.167491	0.130768	0.116338	0.080921	0.070581
90	0.167491	0.154901	0.119186	0.102372	0.065501	0.050609
100	0.161150	0.145693	0.107705	0.086186	0.045757	0.036212
110	0.148741	0.136677	0.091514	0.070581	0.031517	0.017728
120	0.142667	0.124938	0.080921	0.055517	0.022276	
130	0.133712	0.116338	0.068033	0.040958	0.017728	
140	0.124938	0.102372	0.055517	0.026872	0.013228	
150	0.116338	0.094204	0.040958	0.017728		

EXPERIENCIA 7

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CONSTANTE CATALITICA DEL FOSFATO MONOACIDO

PH = 7.8

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-3 M
 TEMPERATURA = 19°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

CORRIDA	[HPO4=] [M]	kps'o [abs/min]	k1 [1/min] E5
1	0.002225	0.000862	0.024628
2	0.004450	0.000979	0.027980
3	0.006675	0.001334	0.038097
4	0.008900	0.001481	0.042315
5	0.011120	0.001741	0.049741
6	0.013350	0.001993	0.056927

REGRESION [HPO4=] VS k1

PENDIENTE (kHPO4) 2.966868 1/mol/min
 ORDENADA (B7.4) 0.016846
 R^2 0.988488

EXPERIENCIA 7

CINETICA DE LA YODACION DE ACETONA

CATALISIS ACIDO - BASE

CONSTANTE CATALITICA DEL HIDROXILO

CONCENTRACION INICIAL DE ACETONA = 0.25 M
 CONCENTRACION INICIAL DE YODO = 2 E-5 M
 TEMPERATURA = 10°C
 FUERZA IONICA = 0.08705

pH	[H+] M	[OH-] M	Bi xES
7.4	10 ^{-7.4}	10 ^{-6.6}	0.009492
7.6	10 ^{-7.6}	10 ^{-6.4}	0.014111
7.8	10 ^{-7.8}	10 ^{-6.2}	0.016846

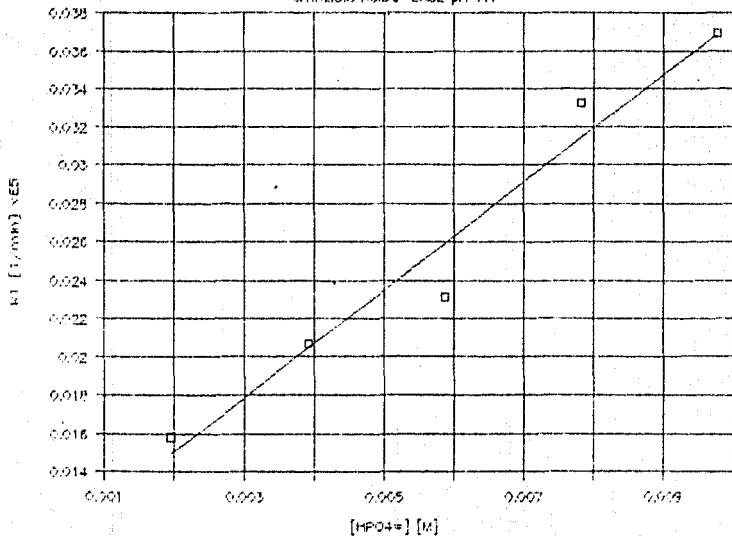
REGRESION [OH] VS. Bi :

PENDIENTE = 0.18672 l/mol/min
 ORDENADA = 5.5143 E-8 l/min
 R² = 0.961990

k [HPO4=] = 2.7658 l/mol/min
 k [OH-] = 0.18672 l/mol/min
 k₀ = 5.5143 E-8 l/min

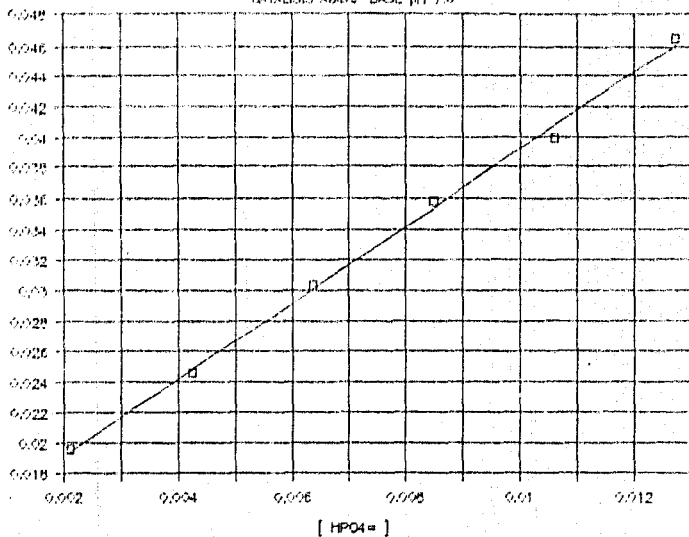
YODACION DE ACETONA

CATALISIS ACIDO-BASE pH 7.4



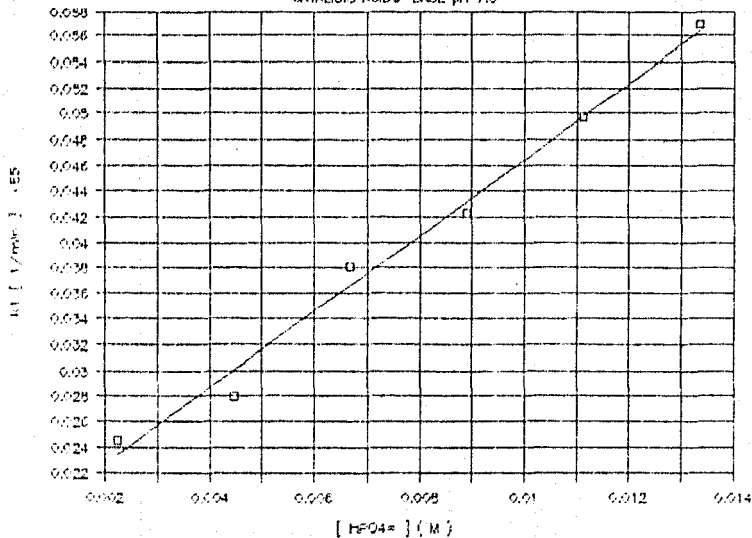
YODACION DE ACETONA

CATALISIS ACIDO-BASE pH 7.6



YODACION DE ACETONA

CATALISIS ACIDO-BASE pH 7.8



EXPERIENCIA 8

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA

CATALIZADA HOMOGENEAMENTE

CORRIDA 1

CONCENTRACION DE CATALIZADOR = 0.004 M

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA = 0.20470 M

TEMPERATURA = 25°C

FUERZA IONICA = 0.012

t (min)	V _t (ml)	V _t (ml)	V _∞ - V _t (ml)	Ln(V _∞ - V _t)	1/(V _∞ - V _t) (1/ml)
0	1.5	0	104.8	4.652053	0.009541
3	0.5	5	99.8	4.603168	0.010020
5.15	9	7.5	97.3	4.577798	0.010277
7.09	12	10.5	94.3	4.546481	0.010604
9	14.5	13	91.8	4.519512	0.010893
11	19.5	18	86.8	4.463006	0.011520
14	20	18.5	86.3	4.457829	0.011587
16	24.8	23.3	81.5	4.400603	0.012299
17.41	25	24.5	80.3	4.385769	0.012453
19.3	27.4	25.9	78.9	4.368181	0.012674

REGRESION t vs. $f(V_∞ - V_t)$

n	ordenada	pendiente	r ²
0	104.0214	-1.35806	0.986906
1	4.650455	-0.01500	0.988439
2	0.009485	0.000166	0.987341

EXPERIENCIA 8

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA

CATALIZADA HOMOGENEAMENTE

CORRIDA 2

CONCENTRACION DE CATALIZADOR = 0.0032M

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA = 0.20470 M
 TEMPERATURA = 25°C
 FUERZA IONICA = 0.012

t (min)	V _t (ml)	V _t (ml)	V _∞ -V _t (ml)	Ln(V _∞ -V _t)	1/(V _∞ -V _t) (1/ml)
0	4	0	104.8	4.652053	0.009541
1	6	2	102.8	4.632785	0.009727
2	8	4	100.8	4.613158	0.009920
3	10.3	6.3	98.5	4.590058	0.010152
4	13.8	9.8	75	4.553878	0.010528
6	18	12	72.8	4.530448	0.010775
8	18.8	14.8	90	4.499809	0.011111
9	20.8	16.8	88	4.477228	0.011388
10	22.2	18.2	88.6	4.481299	0.011547
11	25.3	21.3	83.5	4.424848	0.011978

REGRESION

t vs. 1/(V_∞-V_t)

n	ordenada	pendiente	r ²
0	104.2	-1.83703	0.988674
1	4.649114	-0.01954	0.990183
2	0.009537	0.000208	0.989652

EXPERIENCIA 8

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA

CATALIZADA HOMOGENEAMENTE

CORRIDA 3

CONCENTRACION DE CATALIZADOR = 0.0024M

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA = 0.20470 M
 TEMPERATURA = 25°C
 FUERZA IONICA = 0.012

t (min)	V _t (ml)	V _t (ml)	V _∞ - V _t (ml)	Ln(V _∞ - V _t) (1/ml)	1/(V _∞ - V _t) (1/ml)
0	4	0	104.8	4.652053	0.009541
1	8	2	102.8	4.632785	0.009727
2	8	4	100.8	4.613138	0.009920
3	10.3	6.3	98.5	4.590050	0.010152
4	13.8	9.8	95	4.553875	0.010525
6	16	12	92.8	4.530446	0.010775
8	18.8	14.8	90	4.499809	0.011111
9	20.8	16.8	88	4.477335	0.011353
10	22.3	18.2	85.8	4.451299	0.011547
11	25.3	21.3	83.5	4.424845	0.011975

REGRESION

t vs. $f(V_{\infty} - V_t)$

n	ordenada	pendiente	r ²
0	104.8	-1.87727	0.983574
1	4.649114	-0.01254	0.990157
2	0.009537	0.000206	0.989552

EXPERIENCIA 8

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA

CATALIZADA HOMOGENEAMENTE

CORRIDA 4

CONCENTRACION DE CATALIZADOR = 0.0016M

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA = 0.26470 M
 TEMPERATURA = 25 °C
 FUERZA IONICA = 0.012

t (min)	V't (ml)	Vt (ml)	Vinf-Vt (ml)	Ln[V1-Vt]	1/[V1-Vt] (1/ml)
0	1.5	0	104.8	4.652053	0.009541
3	6.5	5	99.8	4.603168	0.010020
5.15	9	7.5	97.3	4.577798	0.010277
7.06	12	10.5	94.3	4.546481	0.010604
9	14.5	13	91.8	4.519612	0.010893
11	19.5	18	85.8	4.463606	0.011520
14	20	18.5	86.3	4.457829	0.011587
16	24.8	23.3	81.5	4.400603	0.012269
17.41	26	24.5	80.3	4.385769	0.012453
19.3	27.4	25.9	78.9	4.368181	0.012674

REGRESION

t vs. f(V1-Vt)

n	ordenada	pendiente	r ²
0	104.0214	-1.35606	0.986606
1	4.650455	-0.01500	0.999439
2	0.009485	0.000166	0.997341

EXPERIENCIA 8

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA

CATALIZADA HOMOGENEAMENTE

CORRIDA 5

CONCENTRACION DE CATALIZADOR = 0.0008M

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA = 0.20470 M

TEMPERATURA = 25°C

FUERZA IONICA = 0.012

t (min)	V't (ml)	Vt (ml)	Vinf-Vt (ml)	Ln[V _i -V _t]	1/[V _i -V _t] (1/ml)
0	0.5	0	104.8	4.652053	0.009541
1	1	0.5	104.3	4.647271	0.009587
2	2.1	1.6	103.2	4.636668	0.009689
3	4	3.5	101.3	4.618086	0.009871
4	5	4.5	100.3	4.608165	0.009970
5	7	6.5	98.3	4.588024	0.010172
6	8.5	8	96.8	4.572646	0.010330
7	10.5	10	94.8	4.551769	0.010548
8	11.7	11.2	93.6	4.539030	0.010883
9	12.6	12.1	92.7	4.529368	0.010787

REGRESION

t vs. f(Vinf - V)

n	ordenada	pendiente	R ²
0	105.5909	-1.46242	0.989074
1	4.560930	-0.01480	0.990304
2	0.009443	0.000150	0.987375

EXPERIENCIA 8

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA

CATALIZADA HOMOGENEAMENTE

COEFICIENTE CATALITICO

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA : 0.20470 M
 TEMPERATURA : 25°C
 FUERZA IONICA : 0.012

CORRIDA [CAT] kobs
 (M) (1/min)

1	0.004	0.032860
2	0.0032	0.030900
3	0.0024	0.019540
4	0.0016	0.015000
5	0.0008	0.014400

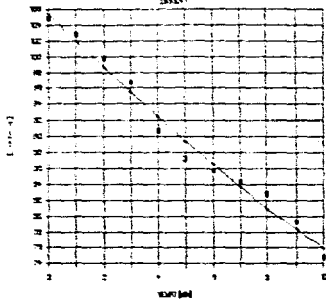
REGRESION [CAT] VS. kobs

PENDIENTE kcat= 6.602499 [1/M/min]

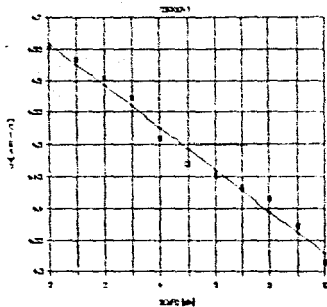
ORDENADA ko= 0.006694 [1/min]

R² 0.904351

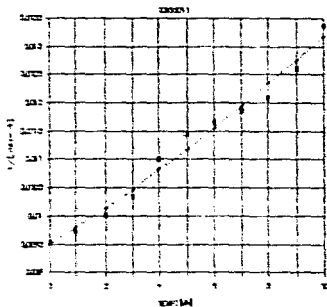
CATALISS-HOMOGENEA



CATALISS-HOMOGENEA

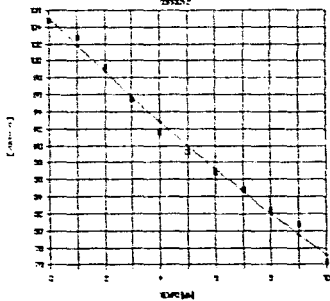


CATALISS-HOMOGENEA



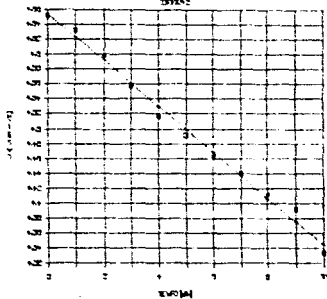
CATALISS HOMOGENEA

EXPER 2



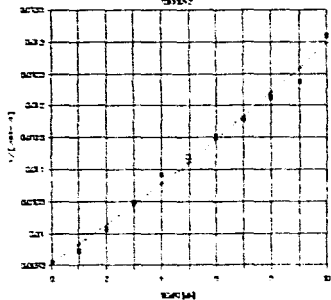
CATALISS HOMOGENEA

EXPER 2



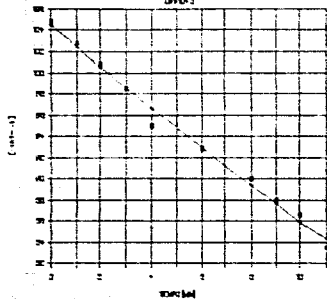
CATALISS HOMOGENEA

EXPER 2



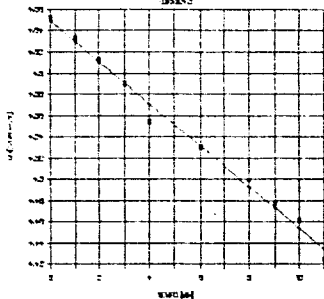
CATALISS HOMOGENEA

TRIPLO 2



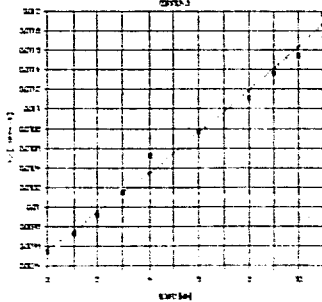
CATALISS HOMOGENEA

TRIPLO 2

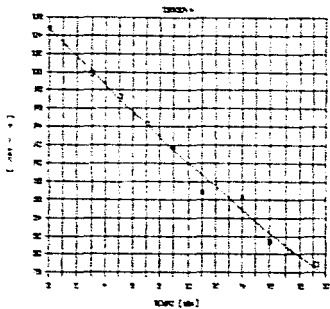


CATALISS HOMOGENEA

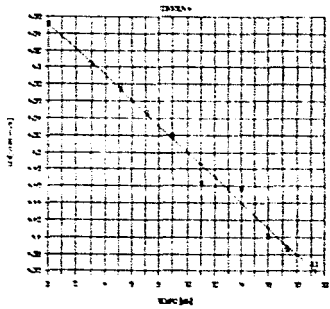
TRIPLO 2



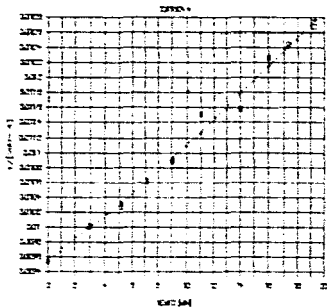
CATALISS-HOMOGENEA



CATALISS-HOMOGENEA

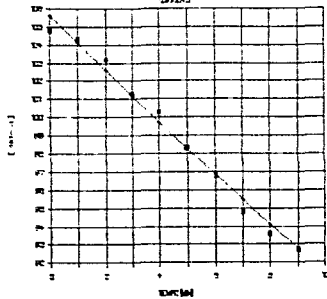


CATALISS-HOMOGENEA



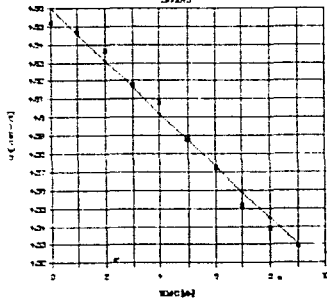
CATALISS HOMOGENEA

EXPER. 2



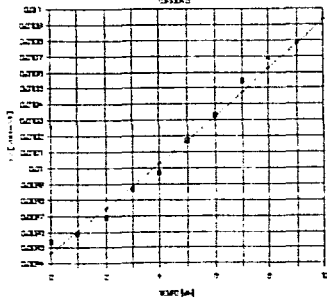
CATALISS HOMOGENEA

EXPER. 3



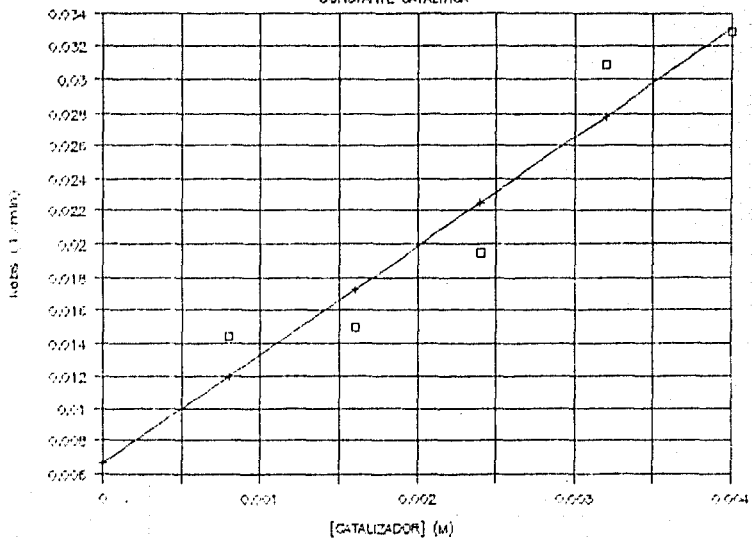
CATALISS HOMOGENEA

EXPER. 4



CATALISIS HOMOGENEA

CONSTANTE CATALITICA



EXPERIENCIA 9

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA
CATALIZADA ENZIMATICAMENTE

TEMPERATURA

25°C

CORRIDA 1

CONCENTRACION DE
SUSTRATO = 0.2000 M
 $\frac{t}{V^*t} \quad \frac{V^*t - V_0}{V^*t - V_0}$

(min)	(ml)	(ml)
0	28.8	0
1	30	1.2
2	35	6.2
3	38.2	9.4
4	40.7	11.9
5	43.2	14.4
6	45.4	16.6
7	47.6	18.8
8	48.6	20
9	50	21.2
10	51.2	22.4

CORRIDA 2

CONCENTRACION DE
SUSTRATO = 0.20470 M
 $\frac{t}{V^*t} \quad \frac{V^*t - V_0}{V^*t - V_0}$

(min)	(ml)	(ml)
0	29	0
1	30.6	1.6
2	32.2	3.2
3	33.8	4.8
4	35.4	6.4
5	37	8
6	38.4	9.4
7	40	11
8	41.4	12.4
9	42.8	13.8
10	44	15

CORRIDA 3

CONCENTRACION DE SUSTRATO = 0.100520 M
 $\frac{t}{V^*t} \quad \frac{V^*t - V_0}{V^*t - V_0}$

(min)	(ml)	(ml)
0	18	0
1	20	2
2	21	3
3	22.2	4.2
4	23	5
5	23.4	5.4
6	23.9	5.9
7	24.3	6.3
8	25	7
9	25.5	7.5
10	26.1	8.1

EXPERIENCIA 9

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA
CATALIZADA ENZIMATICAMENTE

TEMPERATURA

25°C

CORRIDA 4

CONCENTRACION DE

SUSTRATO = 0.13235 M

t	V't	V't-V ₀
(min)	(ml)	(ml)

0	12	0
1	13	1
2	13.7	1.7
3	14.2	2.2
4	15	3
5	15.7	3.7
6	16.4	4.4
7	17	5
8	17.4	5.4
9	17.8	5.8
10	18.6	6.6

CORRIDA 5

CONCENTRACION DE

SUSTRATO = 0.00017 M

t	V't	V't-
(min)	(ml)	(ml)

0	23	0
1	23.5	0.5
2	24	1
3	24.5	1.5
4	25	2
5	25.4	2.4
6	25.9	2.9
7	26.2	3.2
8	26.7	3.7
9	27	4
10	27.5	4.5

EXPERIENCIA 9

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA CATALIZADA ENZIMATICAMENTE

Tiempo (min)	Et (min)	IV (ml)	Oxígeno (ml)	V (ml/min)	V ₀ (M/min)
0.07086	:	77.6	0.0	0.0	0.009051
0.264704	:	102.0	1.0	1.0	0.005099
0.498224	:	101.8	0	0	0.004374
0.73228	:	102.6	0	0	0.003187
0.96637	:	102.5	0.5	0.5	0.001597

CONSTANTES DE MICHAELIS

1/V-0.0222	V ₀
3.002247	121.0000
5.772204	178.0000
7.055722	313.0000
10.11228	627.0000

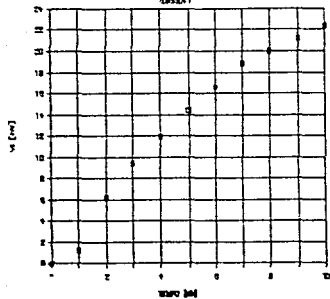
REGRESION .

ORDENADO - 1/V-0.0222 vs V₀ 0.179222 K_m=0.18, 9939 M/min

SENCILLONTE vs V₀ 41.10319 K_m=1.520722 (min)

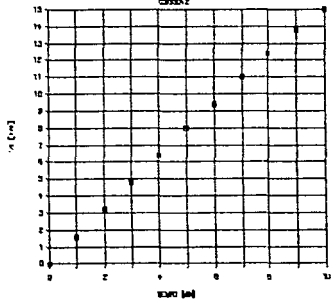
CATALISIS ENZIMATICA

CONDIZIONE 1



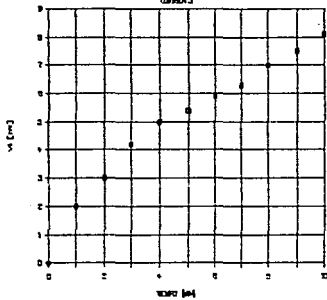
CATALISIS ENZIMATICA

CONDIZIONE 2



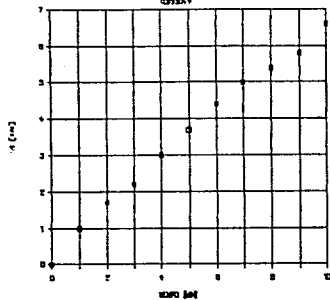
CATALISIS ENZIMATICA

CONDIZIONE 3



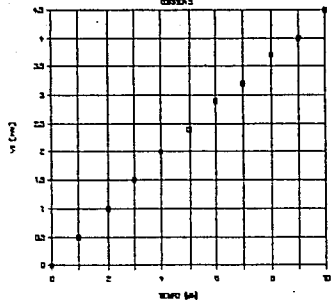
CATALISIS ENZIMÁTICA

GRÁFICO 1



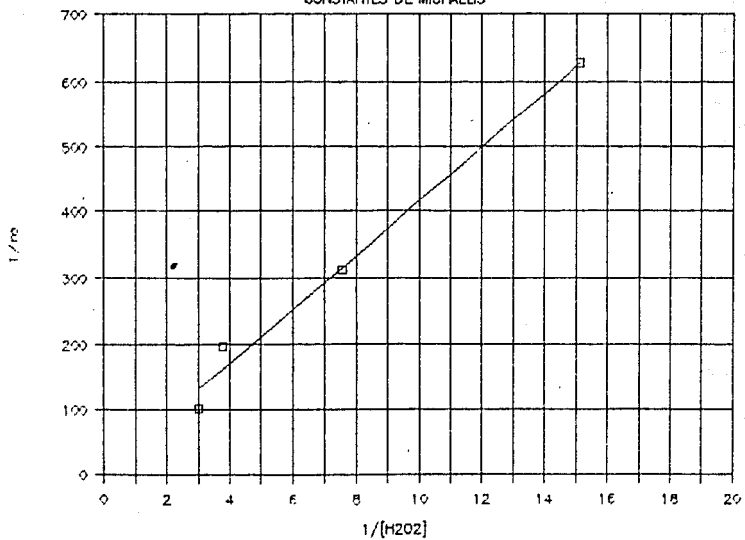
CATALISIS ENZIMÁTICA

GRÁFICO 2



CATALISIS ENZIMATICA

CONSTANTES DE MICHAELIS



EXPERIENCIA 10

ISOTERMAS DE ADSORCION

MUESTRA	%T	D	CoE6 (M)	Ce E6(M)	naE9(MOLES)
1	54	0.267606	16.687	4.460104	305.6723
2	38	0.420216	16.687	7.003606	387.3357
3	23	0.638272	32.883	10.63786	556.1282
4	11	0.958607	32.883	15.97678	676.2484
5	6.1	1.214670	32.883	20.24450	758.3098

ISOTERMA DE FREUNDLICH

LOG[Ce]	LOG[na]	Regresion :
-5.35065	-6.51474	ORDENADA =LOG[k]= -3.19868
-5.15467	-6.41191	R Squared 0.989274
-4.97314	-6.25482	PENDIENTE =n= 0.619901
-4.79651	-6.16989	K=0.4787
-4.69369	-6.12015	

EXPERIENCIA 10

ISOTERMAS DE ADSORCION

ISOTERMA DE LANGMUIR

1/Ce	1/na	Regresion
224210.0	327147e.	ORDENADA =1/nam= 776017.5
142783.5	2581739.	R Squared 0.985889
94003.78	1798146.	PENDIENTE=1/namk= 11.46408
62590.80	1478746.	nam= 1.28863xE -6moles
49396.12	1318722.	k= 67.69xE3M
		3346381.
		2412901.
		1853685.
		1493564.
		1342299.
		776017.5
		776017.5

ISOTERMA DE BET

Ce/C'	Ce/(na(C'-Ce))	Regresion :
0.000181	594.6964	ORDENADA 484.9831
0.000285	737.0310	R Squared 0.980738
0.000433	779.8222	PENDIENTE 731616.2
0.000651	963.3711	
0.000824	1088.795	
nam#c =	0.002061	c= 38.3431
(c-1)/nam=	731616.2	nam= 5.377xE-5 moles

C'=10g/l a 25°C

EXPERIENCIA 10

PREPARACION DE UN CATALIZA

CURVA DE CALIBRACION

(K2Cr2O7) (M)	XT	ABSORBANCIA	REGRESION
0.0005	28	0.552841	ORDENADA 0
0.001	9	1.045757	
0.0015	4	1.397940	PENDIENTE 867.7685
0.002	2.5	1.602059	
0.0025	0.75	2.124958	eb= pendiente
0.003	0.25	2.602059	

CANTIDAD DE DICROMATO ADSORBIDO :

AMBERLITA : ABSORBANCIA FILTRADO = 0.36

CONCENTRACION DEL FILTRADO = 4.15E-4M

CANTIDAD ADSORBIDA = 9.58 E-3M

% DE ADSORCION = 95.8 %

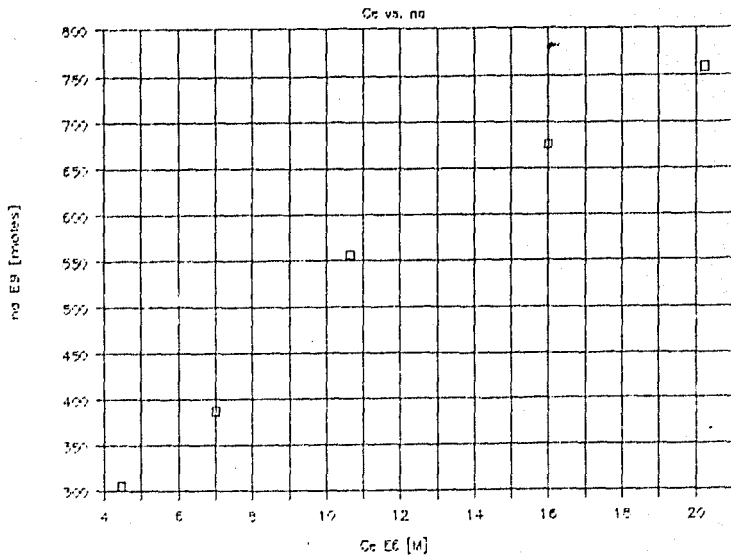
ALUMINA : ABSORBANCIA FILTRADO (PROMEDIO) = 1.69

CONCENTRACION DEL FILTRADO = 1.94E-3M

CANTIDAD ADSORBIDA = 8.052E-3M

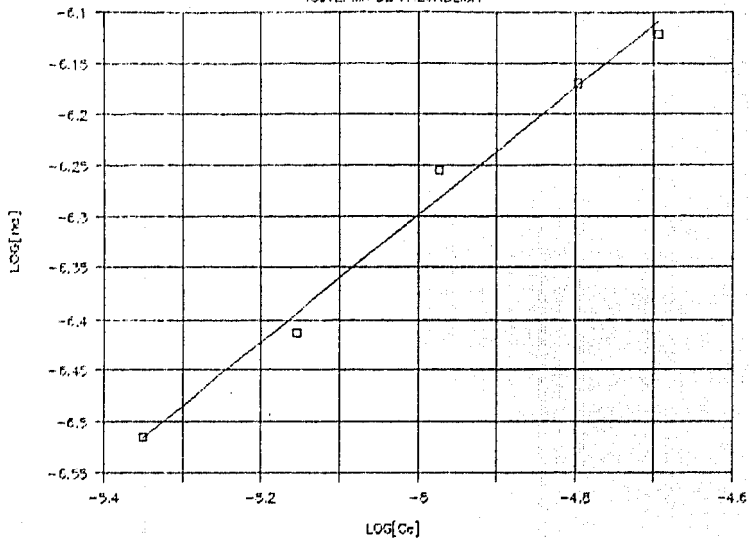
% DE ADSORCION = 80.52%

ISOTERMA DE ADSORCION



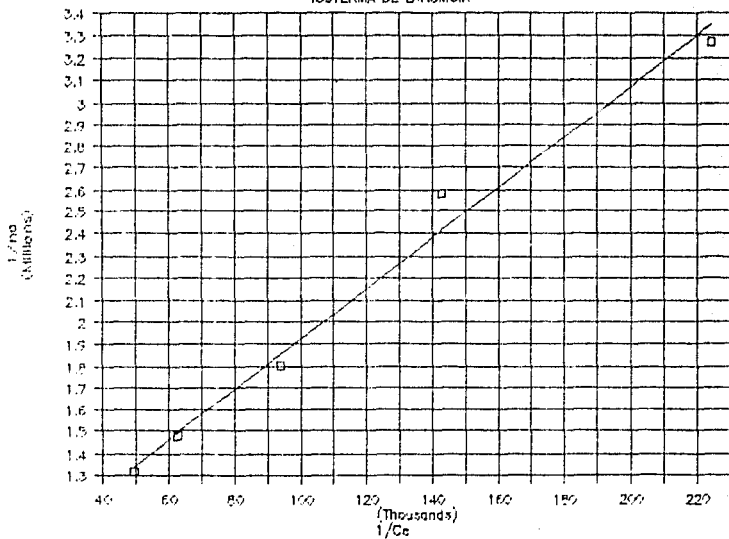
ISOTERMA DE ADSORCION

ISOTERMA DE FREUNDLICH



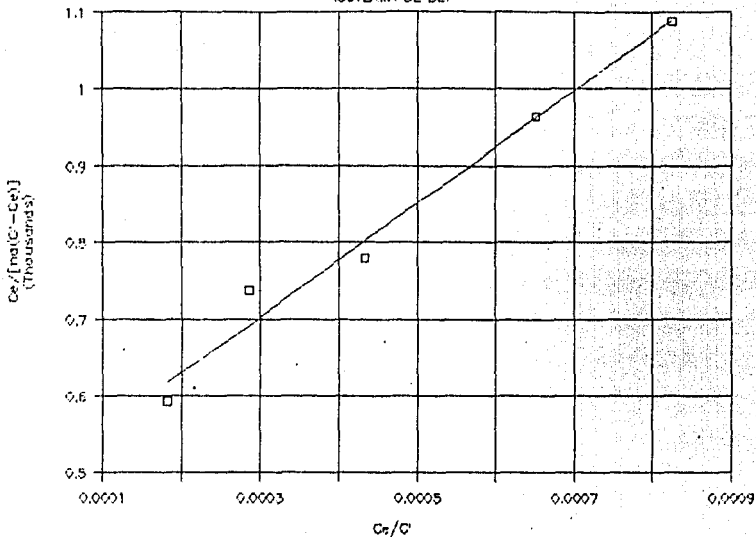
ISOTERMA DE ADSORCION

ISOTERMA DE LANGMUIR



ISOTERMA DE ADSORCION

ISOTERMA DE BET



EXPERIENCIA 11

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA CATALIZADA HETEROGENEAMENTE

(CATALIZADOR SOPORTADO EN AMBERLITA)

TEMPERATURA = 25°C

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA = 0.4411 M

t (min)	V't (ml)	V't-V ₀ (ml)
0	6.8	0
1	7.2	0.4
2	7.8	1
3	8.1	1.3
4	8.6	1.8
5	9.2	2.4
6	9.6	2.8
7	9.8	3
8	10.3	3.5
9	10.9	4.1
10	11.2	4.4

EXPERIENCIA 11

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA
CATALIZADA HETEROGENEAMENTE

(CATALIZADOR SOPORTADO EN ALUMINA)

TEMPERATURA = 25°C

CONCENTRACION INICIAL DE AGUA OXIGENADA = 0.4433 M

t (min)	V't (ml)	V't-Vo (ml)
0	15	0
1	18.7	3.7
2	25.2	10.2
3	32.7	17.7
4	43.4	28.4
5	49.6	34.6
6	59.1	44.1
7	74.3	59.3
8	77.1	62.1
9	86.8	71.8
10	93.3	78.3

EXPERIENCIA 11

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA
CATALIZADA HETEROGENEAMENTE

(CATALIZADOR SOPORTADO EN ALUMINA)

TEMPERATURA = 25°C

CORRIDA 2

CONCENTRACION INICIAL DE
AGUA OXIGENADA = 0.3520M

t (min)	V't (ml)	V't-V ₀ (ml)
0	18	0
1	19.7	1.7
2	23.1	5.1
3	24.7	6.7
4	28	10
5	30.6	12.6
6	32.8	14.8
7	34.1	18.1
8	37.3	19.3
9	39	21
10	40.9	22.9

CORRIDA 3

CONCENTRACION INICIAL DE
AGUA OXIGENADA = 0.2647 M

t (min)	V't (ml)	V't-V ₀ (ml)
0	16.5	0
1	18.4	1.9
2	20.8	4.3
3	24	7.5
4	27	10.5
5	28.4	11.9
6	30.8	14.3
7	32.5	16
8	34.2	17.7
9	36.1	19.6
10	37.6	21.1

¡cambio de pinza

EXPERIENCIA 11

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA
 CATALIZADA HETEROGENEAMENTE

(CATALIZADOR SOPORTADO EN ALUMINA)

TEMPERATURA = 25°C

CORRIDA 4

CONCENTRACION INICIAL DE
 AGUA OXIGENADA = 0.1705M

t (min)	V't (ml)	V't-Vo (ml)
0	16	0
1	18	2
2	19.7	3.7
3	21.5	5.5
4	23.2	7.2
5	24.6	8.6
6	26	10
7	27.4	11.4
8	28.2	12.2
9	29.3	13.3
10	30.4	14.4

CORRIDA 5

CONCENTRACION INICIAL DE
 AGUA OXIGENADA = 0.0882 M

t (min)	V't (ml)	V't-Vo (ml)
0	16.8	0
1	17.6	0.8
2	18.6	1.8
3	19.4	2.6
4	20	3.2
5	20.7	3.9
6	21.3	4.5
7	21.7	4.9
8	22.3	5.5
9	22.9	6.1
10	23.2	6.4

scambio de pinza

EXPERIENCIA 11

CINETICA DE LA DESCOMPOSICION DE AGUA OXIGENADA
CATALIZADA HETEROGENEAMENTE

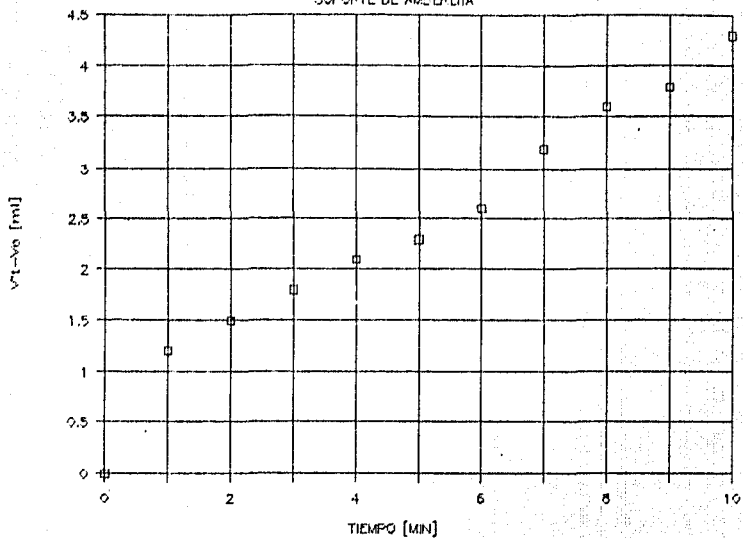
(CATALIZADOR SOPORTADO EN ALUMINA)

ETAPA DETERMINANTE

[H ₂ O ₂]	V	t	r'o	ro	1/[H ₂ O ₂]	1/ro
M	ml.	min.	ml/min	M/min	1/M	min/M
0.441176	3.7	1	3.7	0.007783	2.266669	128.4800
0.322940	3	1	3	0.006310	3.096541	158.4587
0.264705	2.5	1	2.5	0.005258	3.777777	190.1504
0.176470	2	1	2	0.004207	5.666685	237.6890
0.089235	0.77	1	0.77	0.001619	11.33337	617.3715
REGRESION ro VS. [H ₂ O ₂]				REGRESION 1/ro VS. 1/[H ₂ O ₂]		
ORDENADA	0			ORDENADA	0	
R ²	0.945545			R ²	0.973888	
PENDIENTE	0.018996			PENDIENTE	51.93251	

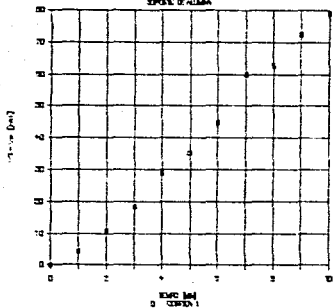
CATALISIS HETEROGENEA

SOPORTE DE AMORFITA



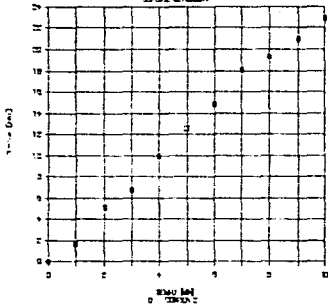
CATALISS HETEROGENEA

EXPERIE II ALBINA



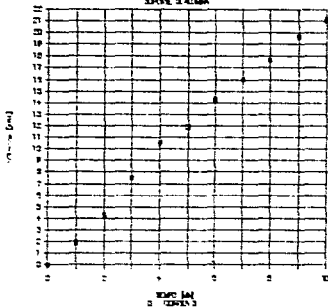
CATALISS HETEROGENEA

EXPERIE II ALBINA



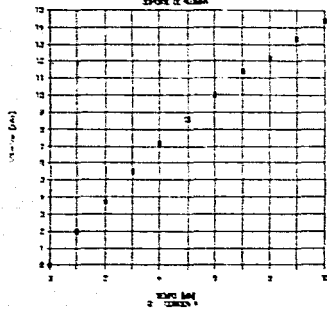
CATALISS HETEROGENEA

EXPERIE II ALBINA



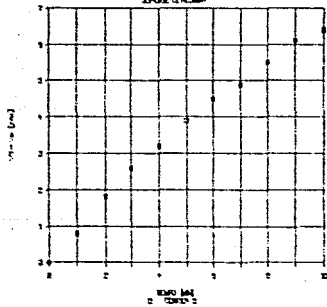
CATALISS HETEROGENEA

ESPORE DI ALUMINA



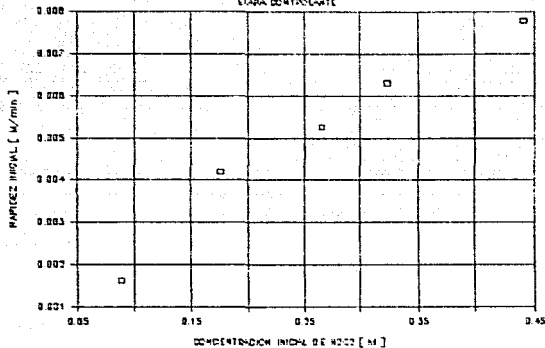
CATALISS HETEROGENEA

ESPORE DI ALUMINA



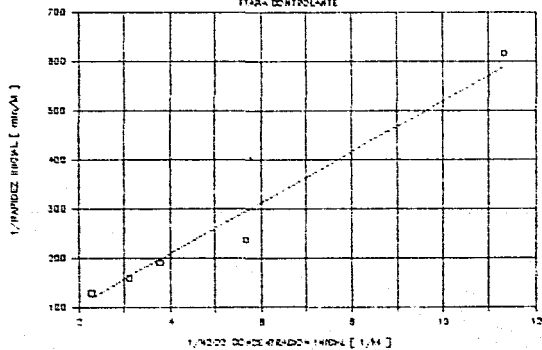
CATALISIS HETEROGENEA

ETAPA CONTROLANTE



CATALISIS HETEROGENEA

ETAPA CONTROLANTE



CONCLUSIONES

En el capítulo "Metodología de trabajo", se habla de una división en la elaboración de una experiencia de laboratorio en tres etapas: trabajo de prelaboratorio, el de laboratorio y el de post-laboratorio; por eso, para permitir al alumno y profesor identificar tales etapas, la forma en que se expusieron las experiencias incluye los puntos fundamentales de una práctica :

El objetivo, en éste punto se especifica la meta principal que debe cumplirse al terminar la experiencia.

El fundamento teórico, es la explicación de leyes y conceptos involucrados en la experiencia. Éste punto debe ser el resultado de la investigación de prelaboratorio que realiza el alumno, y por eso no se redacta únicamente se mencionan los temas de interés, mismos que pueden consultarse en el capítulo "Fundamentos de Cinética Química y Catálisis".

Luego la técnica experimental que es la descripción del desarrollo experimental y debe ser apoyada por la asesoría del profesor.

De una buena técnica experimental se obtienen los datos a los cuales, la aplicación del adecuado método de análisis de datos conduce a los resultados concretos y conclusiones.

Y finalmente se incluye un questionario, para reafirmar los conocimientos adquiridos.

Por otro lado, los experimentos presentados fueron adaptados a los requerimientos locales de tiempo y recursos, y no están restringidos a los objetivos con que se plantearon inicialmente como experiencias, ya que se puede trabajar más.

Así por ejemplo, a la reacción de yodación de acetona, se le puede hacer un estudio de efecto salino primario o la determinación de las constantes catalíticas en otro sistema ácido y/o básico.

En la reacción de oxidación de yoduro por persulfato pueden estudiarse el orden de catalizador ó un estudio del sistema catalizado por una especie diferente a Cu^{2+} .

A las reacciones de oxidación de tartrato con peróxido de hidrógeno en presencia de ión Co^{2+} y de peróxido de hidrógeno - peryodato en presencia de ión Mn^{2+} , se les puede hacer un estudio cinético completo para determinar su ley empírica de rapidéz, ó los efectos de temperatura y salino primario que presenten.

A la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno, también se le puede catalizar homogéneamente con ión yoduro o con ácido bromhídrico y sería interesante una comparación entre los diferentes sistemas catalíticos homogéneos.

En la misma reacción, catalizada enzimáticamente se pueden hacer los estudios de pH y temperatura óptimos.

Y también para la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada heterogéneamente se puede hacer un estudio más profundo de mecanismo de reacción, de condiciones de temperatura y agitación óptima, etc.

Los experimentos fueron seleccionados en base a los temas que contempla el programa de Cinética Química y Catálisis 1717 con las limitantes :

- a) El tiempo que duran las sesiones de laboratorio de Cinética química y Catálisis.
- b) Los recursos (equipo y reactivos), con que cuenta el laboratorio 108 de la Facultad de Química.

Por ello en una gran mayoría de los ejemplos se utilizan técnicas espectrofotométricas y las reacciones seleccionadas llegan al equilibrio en intervalos que van de 10 a 90 minutos, con variaciones de temperatura de 0 a 50°C.

Aún cuando las experiencias que se presentan en éste trabajo gozan de un interés meramente educativo, están planteadas de tal forma que capacitan al estudiante de los semestres terminales de Ingeniería Química a realizar el estudio cinético de una reacción química cuando así lo requiera su ejercicio profesional.

BIBLIOGRAFIA

Castellan G. W., "Fisicoquímica ", 2a. edición, SITESA, México 1987.

Laidler K. J., "Cinética de reacciones " (I y II), 2a. edición, Editorial Alhambra, Madrid España 1971.

Smith J.M. "Ingeniería de la cinética química ", McGraw Hill, México 1989.

Edwards J. O. y Green E.F., "From stoichiometry an rate law to mechanism ", Journal Of Chemical Education. Volumen 45, Número 6, 381 a 385 (1968).

Laidler K.J., "Rate controlling step :a necessary or useful concept ?", Journal Of Chemical Education. Volumen 65, Número 3. 250 a 254 (1988).

Tardy O.C. y Carter E.D.. "The steady state and equilibrium assumptions in chemical kinetics ", Journal of Chemical Education. Volumen 60, Número 2, 109 - 111 (1983).

Mozurkevich M. y Benson S. W., "Negative activation energies and curved arrhenius plots I. Theory of reactions over potential wells ", Journal of physical chemistry, Volumen 88, No. 25, 6429 a 6435 , (1984).

Oyama S. T. y Scmorjai G.A., "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis ", Journal of Chemical Education. Volumen 65, Número 9, 765 y 769 (1988).

Hain A., "Catalysis :New reaction pathways, not just a lowering of the activation energy ", Journal Of Chemical Education. Volumen 66 Número 11, 735 a 737 (1984).

Blanco J. y Linarte R., "Catalisis", Editorial Trillas , México 1976.

Spitttgerber A.G., "The catalytic function of enzymes ", Journal of Chemical Education. Volumen 62, Número 11, 1008 a 1011 (1985).

Shaw H.R., "The kinetics of enzyme catalyzed reactions ", Journal Of Chemical Education. Volumen 24 Número 1. 226 a 25 (1957).

Asimov I., "Enzymes and metaphor ", Journal Of Chemical Education. Volumen 36, Número 11. 535 a 538 (1959).

Lehninger L. A. " Bioquímica ". 2a. edición. Ediciones Omega S.A. 189 a 218. Barcelona España. 1990.

Hougen O. A. y Yang K. H., "Determinación de mecanismo de catalizadas gaseosas reacciones ", Chemical Engineering Progress. Volumen 46, Número 3, 146 a 157 (1950).

Hougen O. A., "Engineering aspects of solid catalysts ", Industrial and Engineering Chemistry. Volumen 53, Número 7, 509 a 527 (1961).

Waddington M. D., "The general base catalyzed enolization of acetone", Journal Of Chemical Education. Volumen 60, Número 1, 60 a 61 (1978).

Horst E. y Arden P.Z. "The study of a simple redox reaction as an experimental approach to chemical kinetics", Journal of Chemical Education. Volumen 65, Número 88, 737 a 739 (1988).

Bartis J. T. y Wiesenfeld J. R., "Catalytic determination of trace copper ", Journal of Chemical Education. Volumen 53, Número 8, 666 y 667 (1976).

Ruda P. "A Kinetics demonstration", Journal of Chemical Education. Volumen 55, Número 7, 652 (1978).

Cooke D.O. y Speckhard D., "Demonstration of chemical inhibition ", Journal Of Chemical Education. Volumen 65, Número 1, 58 y 69 (1988).

Coch P.J. y Zepka M., "An experiment on homogeneous catalysis ", Journal Of Chemical Education. Volumen 63, Número 6, 649 (1986).

Rowe A. H. y Brown M., "Practical enzyme kinetics ", Journal Of Chemical Education. Volumen 65. Número 6, 548 y 549 (1988).

Dunicz B. L., "Surface area of activated charcoal by Langmuir adsorption isotherm ", Journal Of Chemical Education. Volumen 38, Número 7, 357 y 358 (1978).

Casado J. y Salvador F., "Kinetic study of adsorption processes in solution ", Journal Of Chemical Education. Volumen 62, Número 9, 800 a 802 (1985).

Duff G. D. y Ross S., "Adsorption from solution ", Journal Of Chemical Education. Volumen 65. Número 1, 815 y 816 (1988).

Lobo S.L. y Bernardo C.A., "Adsorption isotherms and surface reaction kinetics", Journal Of Chemical Educaion. Volumen 51, Número 11, 723 y 724 (1974).

Ewing W.W. y Liu J.F., "Adsorption of dyes from aqueous solutions in pigments ", Journal of Colloid Science, Volumen 8, 204 a 213, (1953).

Bussi J. Y Correa C., "An experiment on heterogeneous catalysis " Journal Of Chemical Education. Volumen 60. Número 1, 170, (1991).

Gressner G. H. * Diccionario de química y productos químicos *.
Ediciones Omega S.A. Barcelona España. 1975.