



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

**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DE ESTERIFICACIÓN
(SISTEMA ETANOL – ÁCIDO ACÉTICO), PARA EL DISEÑO Y
DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA PARA EL CURSO DE LABORATORIO
DE FISICOQUÍMICA**

Henry de Jesús Marroquín Chaclán
Asesorado por el Ing. César Ariel Villela Rodas

Guatemala, enero de 2023

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DE ESTERIFICACIÓN
(SISTEMA ETANOL – ÁCIDO ACÉTICO), PARA EL DISEÑO Y
DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA PARA EL CURSO DE LABORATORIO
DE FISICOQUÍMICA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

HENRY DE JESÚS MARROQUÍN CHACLÁN
ASESORADO POR EL ING. CÉSAR ARIEL VILLELA RODAS

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, ENERO DE 2023

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Kevin Vladimir Cruz Lorente
VOCAL V	Br. Fernando José Paz González
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

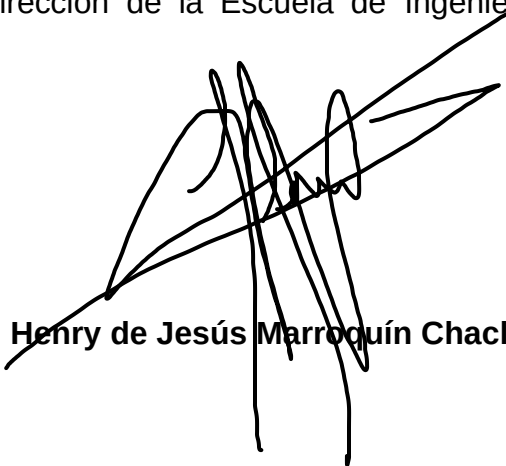
DECANO	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
EXAMINADOR	Ing. Gerardo Ordoñez
EXAMINADOR	Ing. Jorge Rodolfo García Carrera
EXAMINADOR	Inga. Cinthya Patricia Ortiz Quiroa
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magalí Herrera López

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

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

**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DE ESTERIFICACIÓN
(SISTEMA ETANOL – ÁCIDO ACÉTICO), PARA EL DISEÑO Y
DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA PARA EL CURSO DE LABORATORIO
DE FISICOQUÍMICA**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 27 de enero de 2021.



Henry de Jesús Marroquín Chaclán



USAC
TRICENTENARIA
Universidad de San Carlos de Guatemala

Guatemala, 07 septiembre de 2022

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Por medio de la presente HAGO CONSTAR que he revisado y dado mi aprobación al Informe final del Trabajo de Graduación **“EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DE ESTERIFICACIÓN (SISTEMA ETANOL - ÁCIDO ACÉTICO), PARA EL DISEÑO Y DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA PARA EL CURSO DE LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA”**, del estudiante de Ingeniería Química Henry de Jesús Marroquín Chaclán quien se identifica con el carné número 201503505 y CUI 2992 26212 0101.

Sin otro particular, me suscribo de usted,

Atentamente,

César Ariel Villela Rodas
Ingeniero Químico *Ing. César Ariel Villela Rodas*
Colegiado activo No. 1175 **INGENIERO QUIMICO**
Asesor **Colegiado No. 1,175**



Guatemala, 21 de octubre de 2022.
Ref. EIQ.TG-IF.033.2022.

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el registro de evaluación, correlativo **058-2020**, le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL

Solicitado por el estudiante universitario: **Henry de Jesús Marroquín Chaclán.**

Identificado con número de carné: **2992262120101.**

Identificado con registro académico: **201503505.**

Previo a optar al título de la carrera: **Ingeniería Química.**

En la modalidad: **Informe Final, Seminario de Investigación.**

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

EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DE ESTERIFICACIÓN (SISTEMA ETANOL - ÁCIDO ACÉTICO), PARA EL DISEÑO Y DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA PARA EL CURSO DE LABORATORIO DE FISCOQUÍMICA

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por:

César Ariel Villela Rodas, profesional de la Ingeniería Química

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

“ID Y ENSEÑAD A TODOS”



Adolfo Gramajo
Ingeniero Químico
Colegiado 264

Adolfo Narciso Gramajo Antonio
profesional de la Ingeniería Química
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación

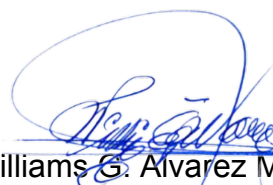
C.c.: archivo



LNG.DIRECTOR.02.EIQ.2023

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor, el visto bueno del Coordinador de Área y aprobación del área de lingüística del trabajo de graduación titulado: **EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DE ESTERIFICACIÓN (SISTEMA ETANOL – ÁCIDO ACÉTICO), PARA EL DISEÑO Y DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA PARA EL CURSO DE LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA**, presentado por: **Henry de Jesús Marroquín Chaclán**, procedo con el Aval del mismo, ya que cumple con los requisitos normados por la Facultad de Ingeniería.

“Id y Enseñad a Todos”



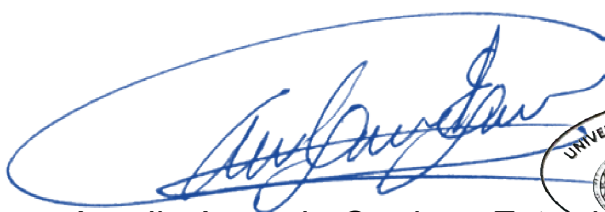
Ing. Williams G. Álvarez Mejía: M.I.Q., M.U.I.E.
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química

Guatemala, enero de 2023.

LNG.DECANATO.OI.003.2023

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DE ESTERIFICACIÓN (SISTEMA ETANOL – ÁCIDO ACÉTICO), PARA EL DISEÑO Y DESARROLLO DE UNA PRÁCTICA PARA EL CURSO DE LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA**, presentado por: **Henry de Jesús Marroquín Chaclán**, después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:


Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
Decana



Guatemala, enero de 2023

AACE/gaoc

ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Por ser la luz que guía mi camino.
Mis padres	Henry Marroquín y Luz María Chaclán, por apoyarme incondicionalmente en todo momento.
Mi hermana	Luisa Marroquín, por siempre ser un ejemplo a seguir.
Mi hermana	Lucia Marroquín, por haber sido una gran fuente de inspiración para seguir adelante.
Mis amigos	Diego Galindo, Sergio Chavarría, Ismar Contreras, Luis Zarat, Luis Hernández y Heidy Ramírez, por su invaluable amistad.
Área de Fisicoquímica	Al Dr. Adolfo Gramajo y los ingenieros César Villela, William Fagiani, Ana Herrera, Mayra Quemé, Julio Vargas y Helen Escobar, por ser personas excepcionales quienes me ayudaron a crecer como persona y como profesional.

AGRADECIMIENTOS A:

Universidad de San Carlos de Guatemala	Por la oportunidad que me brindó para continuar con mi formación académica.
Facultad de Ingeniería	Por brindarme la oportunidad y los conocimientos necesarios para mi formación como ingeniero.
Mi asesor	Ing. César Villela, por su apoyo durante la realización de este trabajo.
Purifico+, S. A.	Por brindarme los recursos necesarios para llevar a cabo mi trabajo.
Área de Fisicoquímica	Por brindarme el apoyo necesario para realizar exitosamente la fase experimental de mi trabajo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
GLOSARIO.....	XI
RESUMEN.....	XIII
OBJETIVOS.....	XV
HIPÓTESIS.....	XVII
INTRODUCCIÓN.....	XIX
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Cinética de reacción	3
2.1.1. Velocidad de reacción	3
2.1.2. Ley de velocidad.....	4
2.1.3. Constante cinética	5
2.1.4. Orden de reacción	6
2.1.5. Mecanismos cinéticos.....	7
2.1.6. Método diferencial	8
2.2. Equilibrio químico	9
2.2.1. Coordenada de reacción	9
2.2.2. Fracción de conversión.....	10
2.2.3. Constante de equilibrio	11
2.3. Esterificación	12
2.3.1. Esterificación de Fischer.....	12
2.3.2. Reacciones reversibles.....	12
2.3.3. Catalizador.....	13
2.3.4. Volumetría	14

2.4.	Coeficiente de actividad	14
2.4.1.	UNIQUAC	15
2.4.2.	UNIFAC	15
2.4.3.	Modelo UNIFAC modificado	16
2.5.	Colorimetría.....	17
2.5.1.	Titulación Karl – Fischer	17
2.6.	Mecanismo de reacción	18
2.6.1.	Sustitución Nucleofílica	19
2.6.2.	Nucleófilo: etanol.....	19
2.6.3.	Electrófilo: ácido acético.....	20
2.6.4.	Acetato de etilo.....	20
2.6.5.	Ácido sulfúrico	20
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	21
3.1.	Variables	21
3.1.1.	Variables independientes	21
3.1.2.	Variables dependientes	21
3.2.	Delimitación del campo de estudio.....	21
3.3.	Recursos humanos disponibles	22
3.4.	Recursos materiales disponibles.....	22
3.5.	Equipo	22
3.6.	Cristalería.....	23
3.7.	Reactivos	23
3.8.	Técnica cuantitativa.....	23
3.8.1.	Preparación de las mezclas	24
3.8.2.	Medición de la concentración ácida	24
3.9.	Recolección y ordenamiento de la información.....	25
3.10.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información.....	25
3.11.	Análisis estadístico.....	36

3.11.1.	Media aritmética	37
3.11.2.	Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo.....	37
4.	RESULTADOS	41
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	55
	CONCLUSIONES	61
	RECOMENDACIONES.....	63
	REFERENCIAS	65
	APÉNDICES	69

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Mecanismo de reacción, por pasos, respecto a la reacción de esterificación del etanol.....	18
2.	Comparación de la velocidad de reacción a 25 °C, 40 °C y 60 °C... ..	39
3.	Velocidad de reacción en función del tiempo, utilizando las tres soluciones a 25 °C	41
4.	Velocidad de reacción en función del tiempo, utilizando las tres soluciones, a 40 °C	42
5.	Velocidad de reacción en función del tiempo, utilizando todas las soluciones a 60 °C	43
6.	Velocidad de reacción de la solución No. 1 en función del tiempo a diferentes temperaturas	45
7.	Velocidad de reacción de la solución No. 2 en función del tiempo a diferentes temperaturas	46
8.	Velocidad de reacción de la solución No. 3 en función del tiempo a diferentes temperaturas	47
9.	Fracción de conversión en función del tiempo a 60 °C, utilizando la técnica de Karl – Fischer.....	48
10.	Comparación de la fracción de conversión entre el método experimental y el método Karl – Fischer	49
11.	Práctica cinética y equilibrio químico para el Laboratorio de Fisicoquímica.....	50

12.	Forma de colocar el sistema de valoración para la práctica de cinética y equilibrio químico	53
-----	---	----

TABLAS

I.	Constantes utilizadas para el cálculo de la concentración ácida.....	26
II.	Datos para realizar las soluciones a temperatura ambiente	26
III.	Datos para realizar las soluciones a 40 °C	27
IV.	Datos para realizar las soluciones a 60 °C	27
V.	Masa y densidad de los componentes a diferentes temperaturas	28
VI.	Concentración inicial en moles para cada solución a temperatura ambiente	28
VII.	Concentración inicial en Molaridad para cada una de las soluciones a temperatura ambiente	29
VIII.	Concentración inicial en moles para cada solución a 40 °C.....	29
IX.	Concentración inicial en molaridad para cada solución a 40 °C	30
X.	Concentración inicial en moles para cada solución a 60 °C	30
XI.	Concentración inicial en molaridad para cada solución a 60 °C	31
XII.	Primera prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 1, a temperatura ambiente	31
XIII.	Segunda prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 2, a temperatura ambiente	32
XIV.	Tercera prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 3, a temperatura ambiente	32
XV.	Cuarta prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 1, a 40 °C	33
XVI.	Quinta prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 2, a 40 °C	33

XVII.	Sexta prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 3, a 40 °C.....	34
XVIII.	Séptima prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 1, a 60 °C	34
XIX.	Octava prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 2, a 60 °C	35
XX.	Novena prueba de valoración realizada utilizando la solución No. 3, a 60 °C	35
XXI.	Décima prueba de valoración realizada, por medio del método Karl Fischer, a 60 °C	36
XXII.	Análisis de varianza de dos factores, temperatura y tiempo, con varias muestras por grupo sobre la velocidad de reacción	38
XXIII.	Constante de equilibrio en función de la temperatura para las diferentes soluciones.....	44
XXIV.	Constante de equilibrio en función de la conversión a 60 °C utilizando el método Karl – Fischer	50

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
a_i	Actividad de la sustancia i
γ_i	Coeficiente de actividad de la sustancia i
F	Coeficiente de Fischer
C_i	Concentración de la sustancia i
k	Constante cinética
K	Constante de equilibrio
R	Constante de gases ideales
ϵ	Coordenada de reacción
ρ	Densidad
E_a	Energía de activación
X_i	Fracción molar de la sustancia i
H_1	Hipótesis alternativa
H_o	Hipótesis nula
n_i	Moles de la sustancia i
α, β	Ordenes de reacción
P	Presión
S_1	Solución No. 1
S_2	Solución No. 2
S_3	Solución No. 3
T	Temperatura
t	Tiempo
r_i	Velocidad de reacción de la sustancia i

GLOSARIO

Ácido Débil	Especie que en disolución acuosa tiene poca capacidad de disociarse, por lo que su reacción con agua no tiene lugar por completo.
Base Fuerte	Especie que reacciona completamente con el agua definida por la concentración de hidroxilos.
Colorímetro	Instrumento diseñado para dirigir un haz de luz paralela monocromática a través de una muestra líquida y medir la intensidad del haz luminoso emergente.
Energía de activación	Energía que deben superar los reactivos en una reacción química para poder convertirse en productos.
Equilibrio	Estado de un sistema en el que la velocidad de las sustancias reaccionantes es igual a la velocidad de los productos de la reacción.
Fenolftaleína	Compuesto químico utilizado como indicador en valoraciones ácido – base.
Molaridad	Forma de expresar la concentración de una disolución que indica el número de moles de soluto contenido en 1 litro de disolución.

Valoración

Método de determinación de la concentración de una sustancia a través de la medida del volumen de otra sustancia denominada patrón.

Velocidad

Rapidez con la que se efectúa un cambio químico.

RESUMEN

En el trabajo de investigación se evaluó la cinética de reacción y el equilibrio químico de la reacción de esterificación de etanol y ácido acético a proporciones y temperaturas diferentes, se usó como catalizador ácido sulfúrico, pero podría utilizarse como sustituto ácido clorhídrico.

Para realizar el experimento se prepararon 3 soluciones, variando en proporción y temperatura, que permitió evaluar diferentes métodos de análisis y el efecto de la temperatura en las mismas.

De las soluciones empleadas, aquellas que presentaron en mayor proporción uno de los reactivos, generaron dependencia del reactivo en exceso, sin embargo, al incrementar la temperatura ya la dependencia no es únicamente de un orden sino de ambas especies. A su vez, la solución que presentó proporciones iguales de reactivos tuvo un comportamiento más estable, logrando alcanzar a temperaturas bajas, puntos cercanos al equilibrio, mientras que, a temperaturas altas, alcanzó el equilibrio con mayor velocidad. Esto se observó al utilizar las temperaturas de 25, 40 y 60 °C, con ellas los valores de K fueron incrementando de 0,700, 1,480 a 2,280 respectivamente.

Se llevó a cabo la recreación del método Karl – Fischer, para comprobar la fracción de conversión del agua en la reacción a 60 °C. Con ello, se comparó el comportamiento de ambos métodos y se determinó que, independientemente de los criterios tomados para las pruebas, ambos presentan un comportamiento similar, demostrando que el fenómeno puede ser estudiado.

Con base en los datos experimentales observados, se concluyó que las diferencias en las constantes y en los modelos experimentales son atribuibles a la temperatura a la cual fue sometida la reacción. Dicha temperatura aumenta el potencial químico de la solución en la que actúa, lo que reduce la energía de activación para que ocurra la reacción.

Por medio de un análisis estadístico, se determinó que la temperatura a la que se realizó la reacción afecta significativamente a la velocidad de reacción y el tiempo para alcanzar el equilibrio químico.

Se diseñó una práctica que puede ser utilizada en los cursos impartidos por el área de Fisicoquímica, debido a que toma en consideración los aspectos desarrollados con las pruebas realizadas de cinética y equilibrio químico.

OBJETIVOS

General

Evaluar la cinética y el equilibrio químicos de esterificación (sistema etanol – ácido acético), para el diseño y desarrollo de una práctica para el curso de Laboratorio de Fisicoquímica 2 de la Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala.

Específicos

1. Elaborar una metodología para estudiar el fenómeno de la cinética y el equilibrio químicos implementable en el Laboratorio de Fisicoquímica utilizando el equipo que este posee.
2. Establecer un modelo experimental que represente la ley de velocidad para la reacción de esterificación para el sistema etanol – ácido acético para diferentes temperaturas a presión constante.
3. Demostrar experimentalmente el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio químico para la reacción de esterificación para el sistema etanol – ácido acético a presión constante.
4. Determinar la ley de velocidad y la constante de equilibrio químico para la reacción de esterificación para el sistema etanol – ácido acético a las condiciones ideales mediante el método Karl – Fischer.

5. Identificar si los resultados obtenidos a partir del método diferencial se adaptan al modelo representativo de la reacción de esterificación obtenidos a partir del método de Karl – Fischer tomando en cuenta las suposiciones a realizar.

HIPÓTESIS

La temperatura global del sistema provoca un aumento en la velocidad de reacción y el tiempo para alcanzar el equilibrio durante la reacción de esterificación.

- Hipótesis nula

La temperatura global del sistema no provoca un efecto significativo en la velocidad de reacción y el tiempo en alcanzar el equilibrio.

- Hipótesis alternativa

La temperatura global del sistema provoca un efecto significativo en la velocidad de reacción y el tiempo en alcanzar el equilibrio.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la cinética química es importante en la industria para tener el control de reacciones sencillas y complejas. Al llevar a cabo diferentes procesos, se ven implicadas reacciones químicas que tendrán velocidades capaces de ser estudiadas a nivel macroscópicas, así como reacciones muy rápidas que pueden traer beneficios y pueden implicar dificultades por su falta de control.

La temperatura es uno de los factores que más influye en las reacciones químicas en las que se ven involucradas sustancias en estado líquido, en cambio, para una reacción en estado gaseosos, la presión juega un papel más importante.

El presente informe tiene como objetivo evaluar si la diferencia en la temperatura de las soluciones tiene un impacto significativo sobre el proceso de esterificación, y así interpretar, de mejor manera, las variables que afectan al proceso.

En vista de la importancia de la relación existente entre la velocidad de reacción y el equilibrio químico, se desea despertar el interés de los estudiantes de la carrera de Ingeniería Química por medio de una experiencia de laboratorio, que incorpore los elementos principales de este trabajo de investigación.

1. ANTECEDENTES

El físico Ludwig Wilhelmy fue el primero en estudiar la cinética química, por medio del estudio de la transformación química de la hidrólisis de la sacarosa. En 1866 Macellin Pierre Berthelot estableció el concepto de equilibrio dinámico, al mencionar que los productos de una reacción química que se da a una velocidad definida pueden reaccionar igualmente a una velocidad determinada para producir los compuestos iniciales.

En 1888, el químico sueco Svante Arrhenius estudio la relación existente entre la velocidad de las reacciones químicas y la temperatura determinando que las moléculas necesitan una mínima energía para poder reaccionar, estableciendo así el concepto de energía de activación.

En 1992, Juergen Gmehling, Jiding Li y Martin Schiller realizaron en la Universidad de Oldenburg, Alemania, la investigación titulada Amodified UNIFAC MODEL, concluyeron que se tiene en el equilibrio y las diferentes propiedades termodinámicas de un sistema con respecto a la temperatura. Con ello se pudo determinar los grupos a utilizar para la reacción de esterificación entre el ácido acético y el etanol y determinar cómo afectan las interacciones y la temperatura a la reacción a partir de los coeficientes de actividad.

En 2005, una explicación breve y concisa fue presentada a partir una investigación acerca de la titulación Colorimétrica Karl – Fischer fue realizada por M. Lanz, C. A. De Caro, K. Ruegg y A. de Agostini, investigadores para GBMH Analytical, mostró las bases necesarias para poder determinar la cantidad de agua formada en la reacción de esterificación de ácido acético y etanol.

En 2006, Cath, N. Calvar, B. González y A. Domínguez realizaron un estudio sobre la reacción de esterificación de ácido acético y etanol teniendo como catalizador el proceso de una torre de destilación. Gracias a ello se pudo observar los diferentes métodos en lo que se puede llevar a cabo la reacción para favorecer la esterificación.

En 2014, C. Beula y P. S. T. Sai, realización en Indian Institute of Technology Madras, el estudio de la reacción de esterificación del ácido acético con etanol por medio del análisis Karl – Fischer. A partir de ello, se llevará a cabo el experimento para poder validar la reacción de esterificación en la práctica propuesta para los estudiantes del Laboratorio de Fisicoquímica 2.

En 2014, Pablo Aldana Veliz presento una práctica de laboratorio para la evaluación de la cinética química del sistema azul de metileno – ácido ascórbico mediante una técnica espectrofotométrica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Cinética de reacción

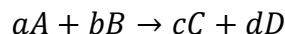
La cinética química es la rama de la química que se encarga del estudio de la velocidad en la que se completa una reacción y el mecanismo por el cual esta se lleva a cabo como los parámetros y factores que afectan a la misma. Pueden definirse la velocidad como la diferencia de concentraciones que existe en un tiempo determinado mientras que, el mecanismo de reacción es la serie de pasos secuenciales de eventos químicos individuales los cuales las sustancias recorren hasta alcanzar un producto final.¹

El estudio de la cinética química es, en su mayoría, empírico, debido a que las reacciones no pueden ser observadas a niveles macroscópicos. Sin embargo, existen diferentes parámetros tales como, la temperatura, la adición de un catalizador, las concentraciones iniciales, entre otros. Los cuales pueden ayudarnos a monitorear y predecir el comportamiento microscópico de la reacción.²

2.1.1. Velocidad de reacción

La velocidad de reacción indica la rapidez a la que se consume cierta cantidad de una especie química para formar una especie química. Se dice que una reacción química ocurre cuando un número detectable de moléculas de una o más especies han perdido su identidad y han asumido una nueva forma por un cambio existente en el número de átomos o en su estructura molecular.³

Una reacción genérica donde A y B son los reactivos y C es el producto de esta, siendo a, b, c y d sus respectivos coeficientes estequiométricos se tiene:



(Ecuación n.º 1)

¹ LEVINSPILE, Octave. *Ingeniería de las reacciones químicas*. p. 3.

² FOGLER, Hugh. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. p. 332.

³ LEVINSPILE, Octave. *Ingeniería de las reacciones químicas*. p. 6.

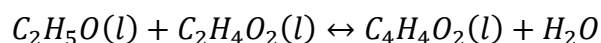
Matemáticamente hablando, la velocidad de reacción puede definirse como:

$$r_i = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt}$$

(Ecuación n.º 2)

Entonces tomando la especie A como reactivo se puede decir que la velocidad de desaparición de una especie A, es el número de moléculas de A que pierden su identidad química por unidad de tiempo por unidad de volumen por la ruptura y subsecuente formación de enlaces químicos durante el curso de la reacción para la formación del producto C.

Por ello la reacción puede ser representada de la siguiente manera:



Siendo la reacción directa de la esterificación del etanol con ácido acético para producir acetato de etilo y agua.

2.1.2. Ley de velocidad

Tomando como base de cálculo el reactivo limitante de la reacción, se puede observar que el comportamiento de su velocidad está en función de la composición de las sustancias que participan en la reacción como de la temperatura en que se está efectuando dicha reacción. Para muchas reacciones, la ley de velocidad puede escribirse como el producto de una constante de velocidad de reacción en función de la temperatura, y la concentración de las diversas especies. Esta expresión algebraica que relaciona la velocidad de

reacción con las concentraciones de las sustancias es conocida como expresión cinética o ley de velocidad.

$$-r_i = k(T) * C_i^\alpha C_j^\beta \dots C_n$$

(Ecuación n.º 3)

Esta establece la proporcionalidad entre las concentraciones de los reactivos elevados a un orden de reacción (α , β) respectivo de cada reactivo y una constante de proporcionalidad “k” que es específica para cada especie reaccionante.

2.1.3. Constante cinética

La velocidad específica de reacción o constante cinética se encuentra en función de la temperatura de la reacción ya que es independiente de las concentraciones utilizadas. La constante cinética también puede definirse como un indicador con respecto al número de colisiones exitosas que se tienen en una reacción de cualquier tipo ya que expresa la velocidad específica a la cual se dará la reacción.⁴

“El químico sueco Arrhenius sugirió cuantificar la dependencia de la velocidad de la reacción con respecto a la temperatura. Por lo cual, propuso una correlación que actualmente es conocida como la ecuación de Arrhenius:”⁵

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

(Ecuación n.º 4)

En donde:

- k (T) = corresponde a la constante cinética de la reacción
- A = se refiere a la constante de frecuencia de Arrhenius

⁴ LEVINSPIEL, Octave. *Ingeniería de reacciones químicas*. p. 14.

⁵ FOGLER, Hugh. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. p. 69.

- E_a = se refiere a la energía de activación de la reacción, es decir la energía necesaria para que las moléculas comiencen a colisionar de manera efectiva
- T = es la temperatura absoluta
- R = es la constante de gases ideales

2.1.4. Orden de reacción

El orden de reacción puede definirse como el grado de proporcionalidad de la velocidad de una reacción en relación con cada uno de sus componentes reactivos. El orden de reacción no es general por lo que existen dos tipos:

- Orden parcial: es el exponente que acompaña a cada concentración e indica, de forma física, la molecularidad de la sustancia en la reacción.
- Orden global: es la suma de los órdenes de cada sustancia reactante y representa la molecularidad global de la reacción.

El orden de reacción es un parámetro importante para comprender el funcionamiento teórico y experimental de una reacción. Por medio de este, puede definirse si la reacción se efectúa cumpliendo un mecanismo elemental o complejo.

Las reacciones elementales son aquellas donde la reacción se da en un solo paso, por lo tanto, sus órdenes parciales están representados por los coeficientes estequiométricos de la reacción. A diferencia de un mecanismo complejo, en el cual interviene una serie de pasos, su mayoría se encuentra en equilibrio, para poder alcanzar el producto final, por lo que sus órdenes no corresponden a los coeficientes estequiométricos.

Como fue expresado anteriormente el orden global de la reacción sirve como una representación macroscópica de la molecularidad de la reacción. “La molecularidad se refiere a la cantidad de componentes, en forma de molécula, que deben colisionar de manera efectiva para poder llevarse a cabo la reacción.”⁶

$$r_a = k * C_a^\alpha * C_b^\beta$$

(Ecuación n.º 5)

2.1.5. Mecanismos cinéticos

A nivel laboratorio, es necesario tener herramientas con las que se pueda determinar y estudiar la cinética de reacción. Con ello, se refiere a poder modelar y construir la ley de velocidad representativa para la reacción a trabajar y que se acople a cualquier proporción de reactivos y temperatura de trabajo.

Para procesos en los cuales se tiene volumen y presión constante se desarrollaron, a lo largo del tiempo, distintos mecanismo y métodos para encontrar de manera efectiva los órdenes parciales y el orden global de la reacción, así como el valor de la constante cinética. Entre ellos se puede mencionar:

- Método diferencial
- Método integral
- Método de velocidades iniciales

⁶ LEVENSPIEL, Octave. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. p. 15.

2.1.6. Método diferencial

Este método presenta la necesidad de realizar una experimentación para poder obtener datos sobre la concentración de los reactivos con respecto al tiempo.

El método diferencial está basado en la definición de velocidad de reacción:

$$r_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

(Ecuación n.º 6)

Por medio de la obtención de datos experimentales, puede construirse una representación gráfica de $C_a = f(t)$. Se puede buscar un modelo que se ajuste directamente a los datos obtenidos. Al derivar dicho modelo matemático se obtendrá una ecuación que represente el comportamiento de la velocidad de reacción en función del tiempo.

Dichos métodos son utilizados para poder determinar la velocidad a diferentes tiempos trabajados. Y así, por medio de la linealización de la ley de velocidad, obtener los órdenes parciales para cada reactivo. Este método es funcional para determinar los órdenes, pero presenta problemas al determinar la constante cinética debido a que se encuentra en función de dos variables siendo representativa para cada sustancia:

$$-r_i = k(T) * C_i^\alpha C_j^\beta \dots C_n$$

(Ecuación n.º 7)

$$\ln(r_i) = \ln k + \alpha \ln C_i + \beta \ln C_j \dots + m \ln C_n$$

(Ecuación n.º 8)

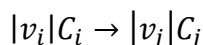
2.2. Equilibrio químico

Tanto la rapidez como la conversión química de una reacción se encuentran en función de la temperatura, la presión y composición de los reactivos. Con frecuencia, solo se logra alcanzar una rapidez razonable utilizando el tipo de catalizador adecuado. Una reacción química alcanza su equilibrio cuando las sustancias formadoras tienen un índice mínimo de colisiones. Esto significa que los cambios que puedan suceder en el paso del tiempo son imperceptibles. Para ellos se desprecia dichos cambios y se define el equilibrio químico como el estado estacionario en el cual el cambio existente en las concentraciones de los reactivos y productos que participan en una reacción química es igual a cero. Es decir, que en las condiciones en las cuales se encuentra la reacción, No surgirá ningún cambio con el transcurrir del tiempo.⁷

2.2.1. Coordenada de reacción

La coordenada de reacción, o avance de reacción, caracteriza a la extensión o grado al cual ha tenido lugar una reacción. Define los cambios existentes en los números de moles de las sustancias. Al avanzar la reacción, los cambios en los números de mol de las especies presentes son directamente proporcionales a los números estequiométricos de cada especie.⁸

Por lo cual si se toma como base de cálculo la reacción:



(Ecuación n.º 9)

El cambio de los moles estará definido como:

⁷ LEVINE, Ira, Fisicoquímica. p. 393.

⁸ SMITH, J; VAN NESS, H; ABBOTT, M. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. p. 484.

$$\frac{dn_i}{v_i} = \frac{dn_j}{v_j}$$

(Ecuación n.º 10)

Si el avance de reacción se define como la caracterización del grado de avance con respecto al cambio de los moles de los productos y reactivos se puede generar una ecuación diferencial para cada especie en función de sus moles y su número estequiométricos.

$$\frac{dn_i}{v_i} = d\varepsilon$$

(Ecuación n.º 11)

$$\int_{n_0}^{n_i} dn_i = v_i \int_0^\varepsilon d\varepsilon$$

(Ecuación n.º 12)

$$n_i - n_{i,0} = v_i \varepsilon$$

(Ecuación n.º 13)

El avance de reacción puede utilizarse para determinar el número de moles existentes al momento de alcanzar el equilibrio.

2.2.2. Fracción de conversión

Uno de los factores más importantes en el estudio de las reacciones químicas, es evaluar la efectividad de la reacción, con factores como el rendimiento y la fracción de conversión. La fracción de conversión, como su nombre indica, ayuda a determinar el grado de transformación de los reactivos a productos al alcanzar el equilibrio. Dicho valor demuestra el rendimiento existente de la reacción, y si dicho valor aumenta significa que la mayor parte de los reactivos está reaccionando. Es una herramienta para determinar el rendimiento de la reacción. Con ello se podrá determinar la cantidad de agua existente en la

reacción de un intervalo de tiempo especificado con la finalidad de evaluar el rendimiento de la esterificación.

2.2.3. Constante de equilibrio

La constante de equilibrio se encuentra en función de la energía libre de Gibbs de la reacción, así como de la composición en el equilibrio de cada especie. Esta existe como una relación entre productos y reactivos para determinar la efectividad de la reacción. Esta se encuentra principalmente en función de la temperatura ya que esta afecta directamente a las reacciones exotérmicas e indirectamente si la reacción es endotérmica. Asumiendo que las sustancias se comportan como soluciones ideales diluidas la relación de la constante de equilibrio se determina de la siguiente manera:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = K$$

(Ecuación n.º 14)

En donde la actividad para una solución ideal se reduce a la multiplicatoria de la presión y la fracción molar de la sustancia al alcanzar el equilibrio. La presión quedará en función de los factores estequiométricos puesto que puede afectar en cierto grado su conversión.

$$\prod_i (x_i y_i)^{v_i} = K$$

(Ecuación n.º 15)

2.3. Esterificación

Se denomina esterificación al proceso por el cual se sintetiza un éster. Un éster es un compuesto químico derivado de la reacción entre un oxácido y un alcohol. La reacción sucede por un ataque nucleofílico del oxígeno de una molécula del alcohol al carbono del grupo carboxílico del oxácido. Un éster está formado por un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo. Los ésteres son compuestos orgánicos con aplicaciones industriales y biológicas. “El catalizador en estas reacciones se utiliza para incrementar la carga parcial positiva existente sobre el carbono, a través de protonación de un oxígeno de la sustancia ácida.”⁹

2.3.1. Esterificación de Fischer

“Los ésteres son sustancias que cuentan con una gran importancia a nivel industrial por lo cual se han llevado números y diferentes procesos para la obtención de estos.”¹⁰ La forma más común es la utilización de calor para favorecer la reacción entre un alcohol y un ácido carboxílico en la presencia de un catalizador químico. Este proceso es conocido como la esterificación de Fischer.

2.3.2. Reacciones reversibles

Las reacciones reversibles son aquellas en la que los reactivos no se transforman en su totalidad. Los productos formados vuelven a formar los reactivos dando lugar así a un proceso de doble sentido que finaliza al alcanzar el equilibrio químico. Este estado de equilibrio se alcanza cuando la velocidad de

⁹ WADE, L. *Química orgánica*. p. 490.

¹⁰ WADE, L. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. p. 493.

formación de los reactivos y los productos se iguala generando así un cambio imperceptible en las composiciones.

La reacción contraria a la esterificación se conoce como hidrólisis. La reacción de esterificación tiene un equilibrio por lo que depende únicamente de la naturaleza que del alcohol y el ácido que participan en la reacción. Dicho equilibrio puede desplazarse hacia un éster si se tiene un exceso del alcohol mientras que si se tiene una cantidad excesiva de agua se favorecerá la hidrólisis.

2.3.3. Catalizador

“Un catalizador es una sustancia química, simple o compuesta, que afecta de manera directa la velocidad de una reacción, pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma.”¹¹

Los catalizadores no afectan en el rendimiento de la reacción dado que afectan a la velocidad de formación de los productos sin modificar las sustancias por lo que no afectan al equilibrio químico. Los catalizadores aceleran las reacciones químicas al donar protones o un par de electrones. Estos permiten que una reacción química se lleve con mayor facilidad y, por lo tanto, con mayor velocidad.

El efecto producido por los catalizadores es una disminución en la energía de activación de una reacción de forma que se acelera la reacción. Una reacción que se produce bajo el control de un catalizador alcanza el equilibrio mucho más deprisa. Una esterificación tiene como catalizador la temperatura utilizada en la reacción y un ácido sulfúrico, como ácido fuerte, para que la reacción se efectúe con mayor velocidad.

¹¹ FOGLER, Hugh. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. p. 581.

2.3.4. Volumetría

La volumetría se define como el método químico diseñado para determinar la cantidad de una solución necesaria para reaccionar completamente con otra solución de concentración y volumen conocido. Esta técnica consiste en la adición de gota por gota de la solución conocida a la solución desconocida hasta que la reacción finalice.

También se le conoce como titulación o valoración. La titulación es el procedimiento utilizado para determinar el volumen de una solución que es necesario para reaccionar con una cierta cantidad de otra sustancia. Para dicho procedimiento se realizará una valoración ácida – base, consistiendo así, en una reacción de neutralización entre el analito y la disolución de base que funciona como referencia utilizando un indicador de pH.

2.4. Coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad mide el grado de divergencia del comportamiento de la sustancia de estudio con respecto al comportamiento ideal o diluido ideal. Este se encuentra representado con gamma γ_n , en donde “n” representa el componente que se esté evaluando. Por ello la actividad, corresponderá al cambio existente en el potencial químico de la reacción en función de la temperatura utilizada para realizar la reacción.¹²

$$\mu^i = \mu^0 + RT \ln (a_i)$$

(Ecuación n.º 16)

Por lo cual, la actividad sustituye a la fracción parcial de una disolución ideal. Por ello la actividad puede representarse como:

$$a_i = x_i \gamma_i$$

¹² SMITH, J; VAN NESS, H; ABBOTT, M. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. p. 201.

(Ecuación n.º 17)

En donde, a_i representa a la actividad de una sustancia, x_i representa a la fracción molar existente de una sustancia y γ_i representa al coeficiente de actividad.

2.4.1. UNIQUAC

El modelo UNIQUAC busca proveer una base teórica para los cálculos de sistemas multicomponentes. Además, puede aplicarse a sistemas líquido – líquido.

Sus siglas simbolizan UNIVERSAL QUASI-CHEMICAL. Este modelo tiene la finalidad de representar el comportamiento de las moléculas que difieren en tamaño y forma, a la vez que toma en cuenta los efectos de las diferencias de polaridad utilizando la fracción local de área como variable de concentración. El modelo UNIQUAC que permite calcular los coeficientes de actividad de una especie en una mezcla de multicomponentes se basa en suponer que existe una contribución combinatoria y otra residual. Este puede ser utilizado para representar el equilibrio líquido – vapor, Líquido – líquido. Se puede aplicar a un amplio rango incluyendo: agua, alcohol, nitrilos, aminas, ésteres, aldehídos, entre otros.

2.4.2. UNIFAC

Este método tiene la finalidad de realizar estimaciones de propiedades termodinámicas. La idea sustantiva de este método es considerar una molécula como la suma de todos los grupos que la integran. En consecuencia, algunas propiedades termodinámicas de fluidos puros como el calor específico o el

volumen crítico se podrían calcular sumando las contribuciones de cada uno de los grupos que integran la molécula, lo que implica asumir en primer lugar que la contribución de un grupo dado en una molécula es exactamente la misma que en otra molécula distinta, y en segundo lugar que dichas contribuciones son aditivas.

Esto no es estrictamente cierto, en vista de que los grupos se pueden comportar de manera diferente según el tamaño de la molécula, la posición en la que se encuentran y la manera como interaccionan con los grupos adyacentes. El problema que entonces se plantea se resuelve corrigiendo esa contribución mediante factores de posición, complejidad, entre otros.

2.4.3. Modelo UNIFAC modificado

El método UNIFAC sufrió una modificación en 1993 por parte de los integrantes de la escuela de ingeniería química de Dortmund, Alemania. Ellos presentaron un modelo UNIFAC en el que se toma en cuenta la influencia de la temperatura sobre la estructura de la molécula y, como esta, afecta a los enlaces existentes entre los grupos funcionales. Por ello, se debe tomar en cuenta que, para determinar la constante de equilibrio químico de la reacción, esta será influenciada por el coeficiente de actividad, y, de cada sustancia.

$$K_{eq} = \frac{C_{productos} \gamma_{productos}}{C_{reactivos} \gamma_{reactivos}}$$

(Ecuación n.º 18)

Para ello se debe seguir el modelo UNIFAC con respecto al modelo normal en el cual se determina el coeficiente de actividad como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^P$$

(Ecuación n.º 19)

En donde se determina que el coeficiente de actividad es la suma de la combinatorio de las fuerzas existentes en la molécula con la energía residual existente en la misma.

Con la diferencia que para determinar la constante ψ se toman en cuenta todas las fuerzas de van der Waals existentes con las que se elaboró una tabla con las constantes a_{nm} , b_{nm} y c_{nm} que representan estas mismas.

$$\varphi = \exp \left(- \frac{(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T} \right)$$

(Ecuación n.º 20)

2.5. Colorimetría

La colorimetría es una de las técnicas empleadas con mayor asiduidad en los laboratorios de bioquímica. Esta técnica suministra información cualitativa y cuantitativa sobre sustancias en disolución.

El colorímetro es un instrumento diseñado para dirigir un haz de luz paralela monocromática a través de una muestra líquida y medir la intensidad del haz luminoso emergente. La fracción de luz incidente absorbida por una solución a una longitud de onda está relacionada con el paso óptico y con la concentración de la especie absorbente.

2.5.1. Titulación Karl – Fischer

La titulación Karl – Fischer es una técnica práctica para determinar, por medio de un rango, la cantidad de agua existente en una disolución. Esto se determina en ppm. El principio en el que se basa es que se tiene una celda

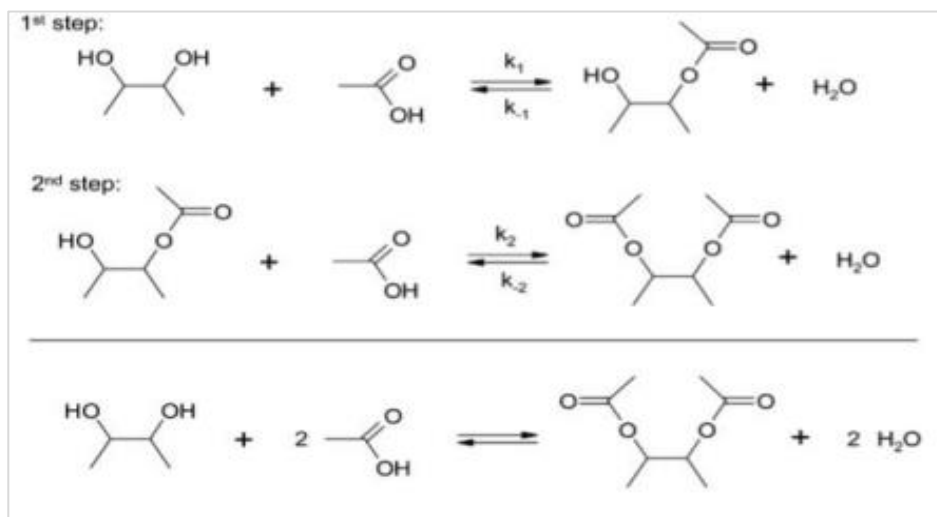
electroquímica. Este análisis contiene una celda para la producción electroquímica de yodo y un electrodo de platino como indicador.

En esta titulación, el yoduro, I_2 es generado electroquímicamente a partir del yodo. Una vez que toda el agua disponible ha reaccionado, la reacción está completa. La cantidad de agua en la muestra se calcula midiendo la cantidad de yoduro generado electroquímicamente a partir del yodo.

2.6. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción describe la secuencia de pasos elementales que suceden para pasar de reactivos a productos.

Figura 1. **Mecanismo de reacción, por pasos, respecto a la reacción de esterificación del etanol**



Fuente: C. Beula & P.S.T sai. *Kinetics of esterification of acetic acid and ethanol with a homogeneous acid catalyst*. Consultado el 23 de junio de 2022. Recuperado de <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00194506.2014.975761>.

2.6.1. Sustitución Nucleofílica

En toda reacción química, existe una relación directa entre la velocidad a la cual ocurre la reacción y las concentraciones de los reactivos. Cuando se mide esta reacción, se mide la cinética de reacción de una sustitución nucleofílica-sencilla. “A la reacción de esterificación del acetato de etilo, la cual su velocidad es linealmente dependiente a las concentraciones de las dos especies, (etanol y ácido acético), se le llama reacción de segundo orden.”¹³

Por ello, para la reacción de segundo orden, S_{N2} , sustitución nucleofílica bimolecular lleva a cabo en un solo paso la entrada del nucleófilo, ion hidróxido, con el sustrato o electrófilo, ion acetato.

El mecanismo de la sustitución nucleofílica consiste en la entrada del nucleófilo al carbono que contiene el grupo saliente, es decir el electrófilo.

2.6.2. Nucleófilo: etanol

Los nucleófilos tienen uno o más pares de electrones libres, por ello, atacan a partes de las moléculas que tiene deficiencia de electrones, por ello, el grupo etilo ataque directamente al ion acetato.

El etanol es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. También se conoce como alcohol etílico. Es utilizado industrialmente para la obtención de acetaldehído, vinagre, butadieno, entre otros.

Es utilizado como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, entre otros.

¹³ MCMURRY, John. *Química orgánica*. p. 362.

2.6.3. Electrófilo: ácido acético

La sustitución nucleofílica sobre un grupo carbonilo requiere la pérdida de un grupo diferente al nucleófilo que entra. En este caso, se estará liberando el hidrógeno del ácido acético como electrófilo.

También llamado ácido etanoico, es un ácido orgánico de dos átomos de carbono. Este se puede encontrar en forma de ion acetato. Es un líquido higroscópico e incoloro. Es un buen disolvente de varios compuestos orgánicos y de algunos inorgánicos. Este se encuentra en el vinagre, siendo el principal responsable de su sabor y olor agrios.

2.6.4. Acetato de etilo

El acetato de etilo o etanoato de etilo es un éster, donde el componente alcohólico deriva del etanol, mientras que su componente ácido carboxílico proviene del ácido acético. Es un líquido bajo condiciones normales de temperatura y presión, presentando un aroma agradable a frutas.

2.6.5. Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es un líquido aceitoso incoloro, con un olor característico. Es un líquido peligroso porque tiene propiedades corrosivas e higroscópicas de modo que reacciona con el agua de manera violenta. Puede ocasionar daños en los riñones y pulmones, en ocasiones ocasionando la muerte. “Es utilizado para la producción de rayón y fibras textiles, pigmentos inorgánicos, explosivos, entre otros. También es utilizado como reactivo de laboratorio.”¹⁴

¹⁴ WADE, L. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. p. 205.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

A continuación, se enlistan las variables dependientes e independientes.

3.1.1. Variables independientes

- Composición inicial, medida en ml (g)
- Volumen, medido en mililitros (ml)
- Tiempo, medido en segundos (s)
- Temperatura, medida en grados Celcius (°C)
- Presión, medida en kilopascales (kPa)

3.1.2. Variables dependientes

- Densidad, determinada en gramos sobre mililitros (g/ml)
- Volumen de titulante, determinada en mililitros (ml)
- Velocidad de reacción, determinada en moles sobre segundos (mol/s)
- Constante cinética, determinado en uno sobre moles cuadrados segundos ($1/\text{mol}^2\text{s}$)
- Constante de equilibrio, determinado en moles (mol)

3.2. Delimitación del campo de estudio

La investigación realizada es de carácter cuantitativo, experimental y comparativo a escala laboratorio. Se utilizaron soluciones de etanol, ácido acético

y ácido sulfúrico; se colocaron en contacto a diferentes temperaturas. Para el experimento, se determinó la cantidad de ácido acético consumido con respecto a la temperatura y el tiempo transcurrido hasta alcanzar el equilibrio.

Para determinar el rendimiento de la reacción de esterificación, se utilizó la valoración ácida – base que permite, determinar cuánto ácido se ha consumido en el transcurrir del tiempo. La investigación fue llevada a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímica, de la Escuela de Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala.

3.3. Recursos humanos disponibles

- Investigador: Henry de Jesús Marroquín Chaclán
- Asesor: Ing. César Ariel Villela Rodas.

3.4. Recursos materiales disponibles

A continuación, se presentan los recursos empleados durante la realización de la fase experimental.

3.5. Equipo

- Computadora
- Cámara
- Balanza analítica
- Cronómetro
- Plancha de calentamiento con agitación
- Colorímetro Karl – Fischer

3.6. Cristalería

- Probetas de 100 ml
- *Beakers* de 250 ml
- *Beakers* de 600 ml
- Vidrios de reloj
- Agitadores de vidrio
- Buretas de 25 ml
- Earlenmeyers de 250 ml
- Termómetro de alcohol
- Pipetas de 10 ml

3.7. Reactivos

- Ácido acético
- Etanol
- Ácido Sulfúrico 95 %
- Hidróxido de Sodio
- Fenolftaleína
- Agua desmineralizada

3.8. Técnica cuantitativa

A continuación, se detalla el procedimiento realizado durante la fase experimental.

3.8.1. Preparación de las mezclas

- Se verificó que las probetas y los Earlenmeyers se encontraran limpios y secos.
- Se midió la tara de las probetas vacías.
- Se midió el volumen a utilizar de ácido acético, etanol y ácido sulfúrico.
- Se prepararon 3 soluciones a diferentes concentraciones iniciales.
- Se mezclaron 45 ml de etanol, 45 ml de ácido acético y 10 ml de ácido sulfúrico en 3 Earlenmeyers.
- Se mezclaron 30 ml de etanol, 60 ml de ácido acético y 10 ml de ácido sulfúrico en 3 Earlenmeyers.
- Se mezclaron 60 ml de etanol, 30 ml de ácido acético y 10 ml de ácido sulfúrico en 3 Earlenmeyers.
- Se taparon las soluciones y se agitaron manualmente por 10 segundos.
- Se limpiaron y secaron las probetas.

3.8.2. Medición de la concentración ácida

- Se colocó la solución y el solvente en el agitador mecánico
- Se agregó agua a diferentes temperaturas para mantener las soluciones

- Se anotó el número de solución y se comenzó la agitación
- Se preparó hidróxido de sodio para utilizar como titulante
- Se esperó un intervalo de tiempo
- Se tomó una muestra de la muestra original y se colocó en un earlenmeyer
- Se devuelve la muestra original al agitador para continuar con su agitación
- Se agregó fenolftaleína y se valoró con hidróxido de sodio
- Se anotó el volumen de ácido gastado
- Se repitió el procedimiento hasta que el volumen de hidróxido de sodio gastado sea constante

3.9. Recolección y ordenamiento de la información

Para cada solución preparada, se realizó una curva de la concentración en función del tiempo. Se observó que, independientemente de la concentración inicial, las soluciones a una temperatura de 60 °C alcanzaron en un menor tiempo el equilibrio. Se observó que a una temperatura de 40 °C se encontró que es más fácil ver cómo alcanza el equilibrio con el transcurrir del tiempo. Se obtuvieron resultados para la reacción de esterificación en los cuales se demostró que la agitación a una temperatura constante favorece a la reacción, en vista de que genera un incremento en la velocidad para alcanzar el equilibrio.

En la prueba de medición de Karl – Fischer, se observó la producción de agua en la reacción de esterificación conforme transcurría el tiempo.

3.10. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

A continuación, se muestran tabulados los datos recolectados durante la experimentación.

Tabla I. **Constantes utilizadas para el cálculo de la concentración ácida**

Constantes	
Tara probeta	48,512 g
Tara vidrio de reloj	17,352 g
Presión	101,325 kPa
Masa molar del etanol	46,070 g/mol
Masa molar del ácido acético	60,052 g/mol
Masa molar del ácido sulfúrico	98,079 g/mol
Masa molar de agua	18,015 g/mol
Concentración hidróxido de sodio	1,000 mol/L

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla II. **Datos para realizar las soluciones a temperatura ambiente**

Concentración de la solución		Temperatura: 25 °C		
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00		
No.	Volumen de reactivo (ml)			
	Etanol	Ácido acético	Ácido sulfúrico	Total
1	45,000	45,000	10,000	100,000
2	30,000	60,000	10,000	100,000
3	60,000	30,000	10,000	100,000

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla III. **Datos para realizar las soluciones a 40 °C**

Concentración de la solución		Temperatura: 40 °C		
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00		
No.	Volumen de reactivo (ml)			
	Etanol	Ácido acético	Ácido sulfúrico	Total
4	45,000	45,000	10,000	100,000
5	30,000	60,000	10,000	100,000
6	60,000	30,000	10,000	100,000

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla IV. **Datos para realizar las soluciones a 60 °C**

Concentración de la solución		Temperatura: 60 °C		
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00		
No.	Volumen de reactivo (ml)			
	Etanol	Ácido acético	Ácido sulfúrico	Total
7	45,000	45,000	10,000	100,000
8	30,000	60,000	10,000	100,000
9	60,000	30,000	10,000	100,000

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla V. **Masa y densidad de los componentes a diferentes temperaturas**

Constantes de los compuestos			Temperatura: especificada.		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 10:00		
No.	Compuest o	Masa de componente (g)	Densidad (g/ml)		
			25 °C	40 °C	60 °C
1	Ácido Acético	60,050	1,050	1,030	1,020
2	Ácido Sulfúrico	98,080	1,831	1,810	1,781
3	Etanol	46,070	0,789	0,773	0,739

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla VI. **Concentración inicial en moles para cada solución a temperatura ambiente**

Concentración de las soluciones		Temperatura: 25 °C			
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00			
No.	Componente	Moles en solución (mol/g)			
		S1	S2	S3	Promedio
1	Ácido acético	0,787	1,049	0,525	0,787
2	Ácido sulfúrico	0,187	0,187	0,187	0,187
3	Etanol	0,771	0,514	1,028	0,771

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla VII. **Concentración inicial en Molaridad para cada una de las soluciones a temperatura ambiente**

Concentración de las soluciones		Temperatura: 25 °C			
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00			
No.	Componente	Molaridad en solución (mol/L)			
		S1	S2	S3	Promedio
1	Ácido acético	7,868	10,491	5,246	7,868
2	Ácido sulfúrico	1,866	1,866	1,866	1,866
3	Etanol	7,707	5,138	10,276	7,130

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla VIII. **Concentración inicial en moles para cada solución a 40 °C**

Concentración de las soluciones		Temperatura: 40 °C			
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00			
No.	Componente	Moles en solución (mol/g)			
		S1	S2	S3	Promedio
1	Ácido acético	0,773	1,029	0,515	0,773
2	Ácido sulfúrico	0,184	0,184	0,184	0,184
3	Etanol	0,752	0,501	1,003	0,752

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla IX. **Concentración inicial en molaridad para cada solución a 40 °C**

Concentración de las soluciones		Temperatura: 40 °C			
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00			
No.	Componente	Molaridad en solución (mol/L)			
		S1	S2	S3	Promedio
1	Ácido acético	7,719	10,291	5,146	7,719
2	Ácido sulfúrico	1,835	1,835	1,835	1,835
3	Etanol	7,521	5,014	10,028	7,521

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla X. **Concentración inicial en moles para cada solución a 60 °C**

Concentración de las soluciones		Temperatura: 60 °C			
Fecha: 2021-03-11		Hora: 11:00			
No.	Componente	Moles en solución (mol/g)			
		S1	S2	S3	Promedio
1	Ácido acético	0,764	1,019	0,510	0,764
2	Ácido sulfúrico	0,181	0,181	0,181	0,181
3	Etanol	0,713	0,475	0,951	0,713

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XI. **Concentración inicial en molaridad para cada solución a 60 °C**

Concentración de las soluciones			Temperatura: 60 °C			
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00			
No.	Componente	Molaridad en solución (mol/L)				
		S1	S2	S3	Promedio	
1	Ácido acético	7,644	10,192	5,096	7,644	
2	Ácido sulfúrico	1,815	1,815	1,815	1,815	
3	Etanol	7,130	4,754	9,507	7,130	

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XII. **Primera prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 1, a temperatura ambiente**

Tiempo (min)	Alícuota solución 1 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	23,70
20,0	3,00	19,80
30,0	3,00	19,30
40,0	3,00	16,00
50,0	3,00	15,60
60,0	3,00	14,50
70,0	3,00	14,70

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XIII. **Segunda prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 2, a temperatura ambiente**

Tiempo (min)	Alícuota solución 2 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	26,30
20,0	3,00	25,90
30,0	3,00	28,40
40,0	3,00	27,00
50,0	3,00	26,20
60,0	3,00	26,00
70,0	3,00	26,30

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XIV. **Tercera prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 3, a temperatura ambiente**

Tiempo (min)	Alícuota solución 3 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	19,40
20,0	3,00	16,00
30,0	3,00	17,50
40,0	3,00	14,00
50,0	3,00	13,50
60,0	3,00	10,50
70,0	3,00	9,80

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XV. **Cuarta prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 1, a 40 °C**

Tiempo (min)	Alícuota solución 1 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	17,20
20,0	3,00	16,50
30,0	3,00	20,80
40,0	3,00	15,40
50,0	3,00	15,10
60,0	3,00	14,80
70,0	3,00	14,50

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XVI. **Quinta prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 2, a 40 °C**

Tiempo (min)	Alícuota solución 2 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	29,60
20,0	3,00	28,20
30,0	3,00	27,60
40,0	3,00	23,10
50,0	3,00	22,20
60,0	3,00	20,50
70,0	3,00	20,00

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XVII. **Sexta prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 3, a 40 °C**

Tiempo (min)	Alícuota solución 3 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	12,60
20,0	3,00	11,50
30,0	3,00	10,80
40,0	3,00	10,60
50,0	3,00	9,50
60,0	3,00	8,20
70,0	3,00	8,10

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XVIII. **Séptima prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 1, a 60 °C**

Tiempo (min)	Alícuota solución 1 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	17,00
20,0	3,00	16,50
30,0	3,00	16,40
40,0	3,00	16,40
50,0	3,00	16,30
60,0	3,00	16,30
70,0	3,00	16,30

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XIX. **Octava prueba de valoración realizada, utilizando la solución No. 2, a 60 °C**

Tiempo (min)	Alícuota solución 2 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	28,30
20,0	3,00	28,20
30,0	3,00	27,60
40,0	3,00	27,50
50,0	3,00	27,30
60,0	3,00	27,30
70,0	3,00	27,20

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Tabla XX. **Novena prueba de valoración realizada utilizando la solución No. 3, a 60 °C**

Tiempo (min)	Alícuota solución 3 (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)
0,0	3,00	0,00
10,0	3,00	10,70
20,0	3,00	10,30
30,0	3,00	10,20
40,0	3,00	9,80
50,0	3,00	9,70
60,0	3,00	9,70
70,0	3,00	9,70

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Nota: los datos de las repeticiones realizadas se encuentran en el área de apéndices.

Tabla XXI. **Décima prueba de valoración realizada, por medio del método Karl Fischer, a 60 °C**

Tiempo (min)	Fracción Molar ácido acético (X_A)	Fracción Molar de Agua (X_{H_2O})
0,0	0,50	0,00
2,00	0,45	0,05
5,00	0,40	0,10
7,50	0,35	0,15
10,00	0,25	0,20
15,00	0,23	0,25
20,00	0,20	0,27
30,00	0,17	0,30
45,00	0,14	0,33
60,00	0,12	0,36
65,00	0,10	0,38
70,00	0,05	0,40

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

3.11. Análisis estadístico

A continuación, se presenta el análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos.

3.11.1. Media aritmética

Es el valor promedio de un conjunto de datos.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{I=1}^N X_I}{N}$$

(Ecuación no. 7)

3.11.2. Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo

Para realizar la prueba de hipótesis de análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo, se utilizó la herramienta de análisis de datos de Microsoft Excel 2010. Se analizó el efecto de la temperatura y el tiempo sobre la velocidad de reacción, a un nivel de significancia del 5 %.

Se plantearon las siguientes hipótesis en cada uno de los casos:

- H_0 : (la temperatura de las soluciones de etanol y ácido acético en el proceso de esterificación no provoca un efecto significativo en la velocidad de reacción).
- H_1 : (la temperatura de las soluciones de etanol y ácido acético en el proceso de esterificación provoca un efecto significativo en la velocidad de reacción).

Si el valor de la F de Fischer es mayor o igual al valor crítico se rechaza la hipótesis nula.

Para determinar los valores de la tabla XXII, se utilizaron los datos de las 9 pruebas realizadas para la temperatura y las 9 pruebas realizadas para las 3 soluciones elaboradas.

Tabla XXII. Análisis de varianza de dos factores, temperatura y tiempo, con varias muestras por grupo sobre la velocidad de reacción

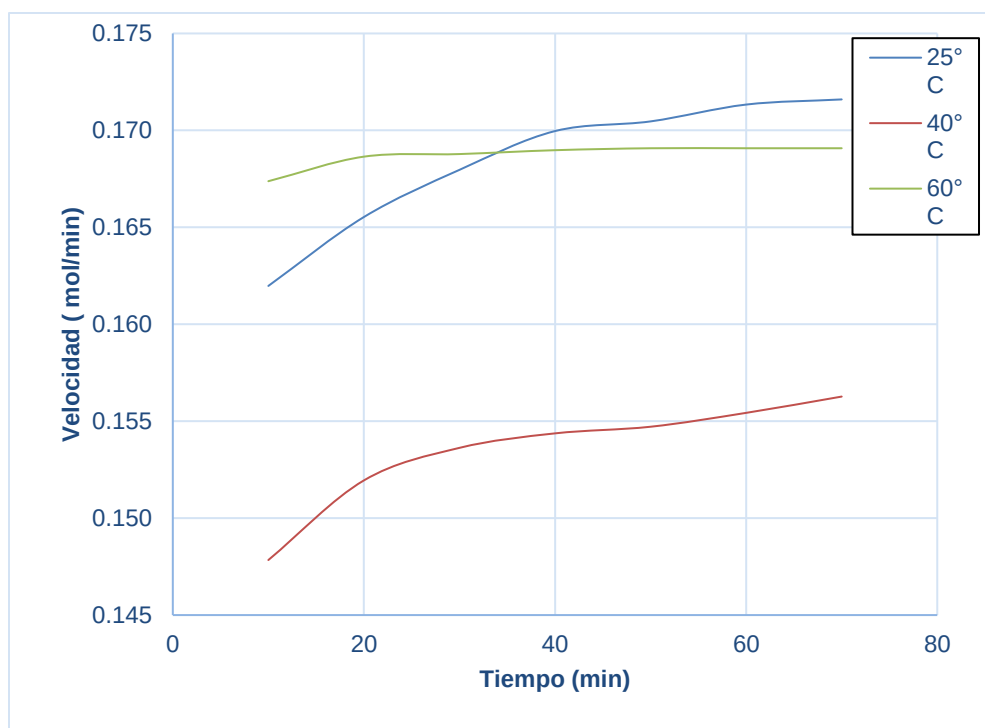
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Tiempo	0,205	2	0,103	238,320	3,168
Temperatura	0,003	2	0,002	3,888	3,168
Interacción	0,008	5	0,002	4,751	2,543
Dentro del grupo	0,023	54	4,30 E-03		
Total	0,239	62			

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Según la tabla XXIII, el valor de la F de Fischer para la comparación de las temperaturas es mayor que el valor crítico para F.

Por lo tanto, se concluye que la temperatura, al transcurrir el tiempo, provocó un cambio significativo en la velocidad de reacción.

Figura 2. **Comparación de la velocidad de reacción a 25 °C, 40 °C y 60 °C**

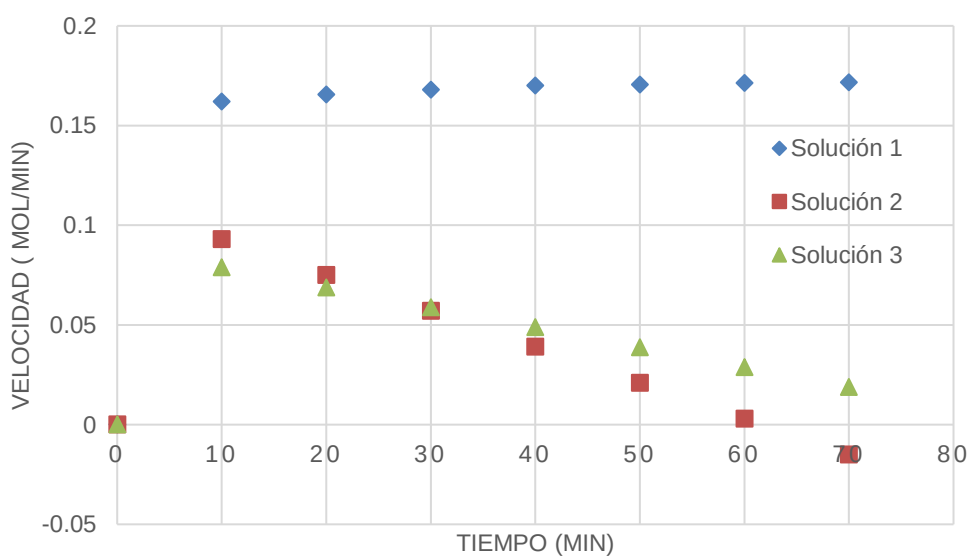


Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

4. RESULTADOS

En las figuras que se muestran a continuación, se encuentran los resultados obtenidos.

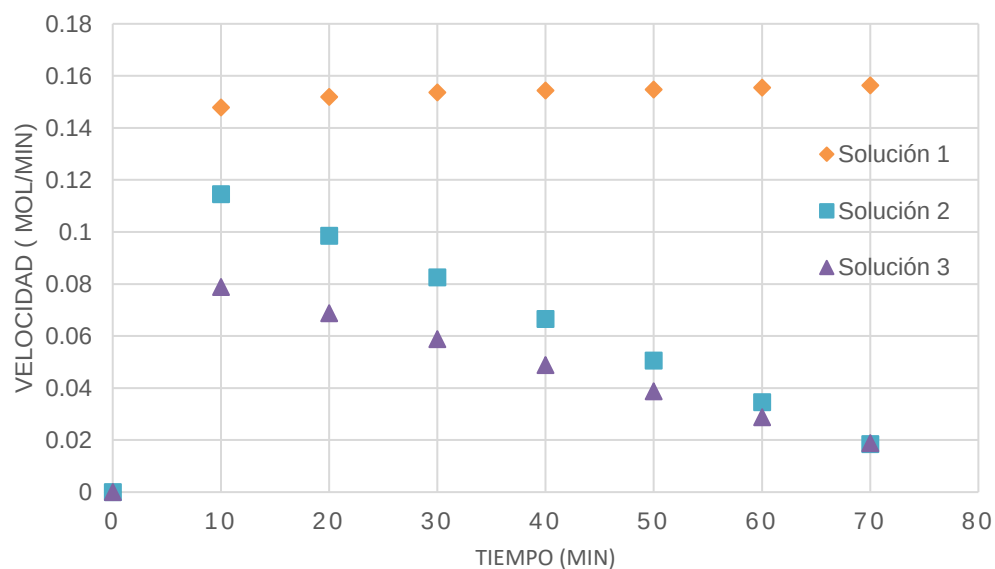
Figura 3. **Velocidad de reacción en función del tiempo, utilizando las tres soluciones a 25 °C**



Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: la velocidad de reacción a diferentes concentraciones presenta el mismo comportamiento.

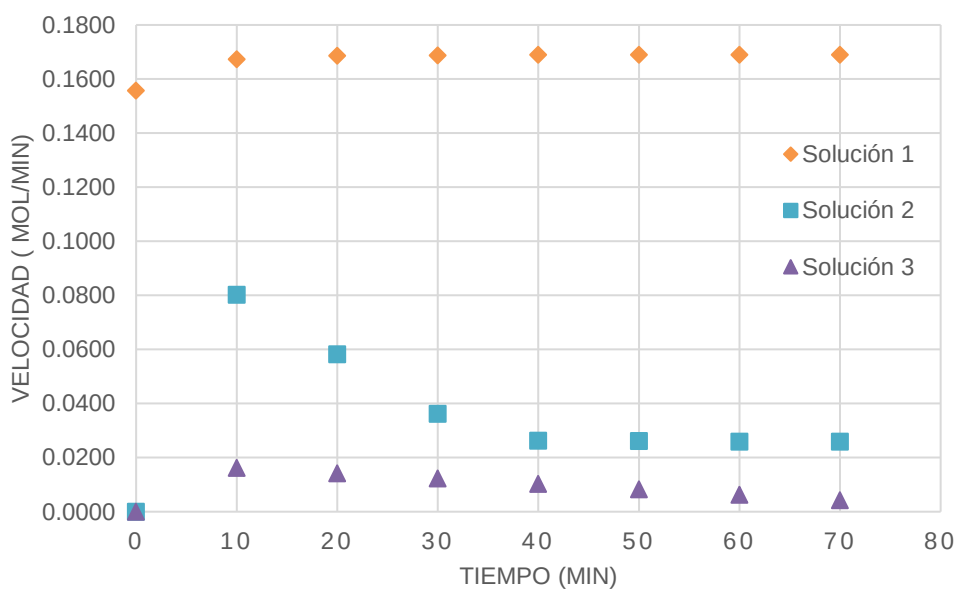
Figura 4. **Velocidad de reacción en función del tiempo, utilizando las tres soluciones, a 40 °C**



Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: la velocidad de reacción a proporciones diferentes presenta un comportamiento descendente.

Figura 5. **Velocidad de reacción en función del tiempo, utilizando todas las soluciones a 60 °C**



Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: la velocidad de reacción a diferentes temperaturas presenta un comportamiento similar.

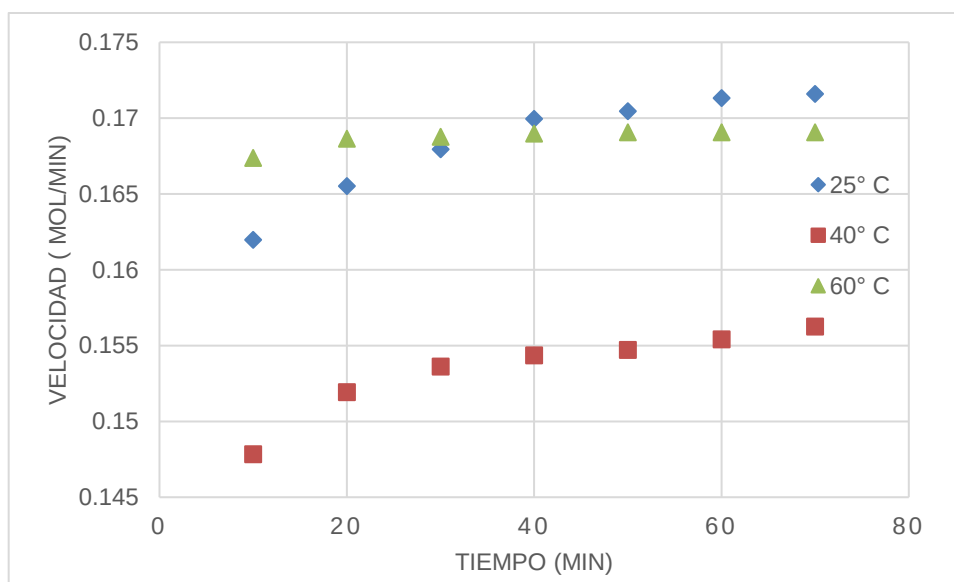
Tabla XXIII. **Constante de equilibrio en función de la temperatura para las diferentes soluciones**

Constante de Equilibrio		Temperaturas			
Fecha: 2022-08-01		Hora: 11:00			
No.	Componente	Constante de Equilibrio (mol/min)			
		25 °C	40 °C	60 °C	Mayor
1	Solución No. 1	0,700	1,480	2,280	2,280
2	Solución No. 2	0,400	0,580	0,560	0,560
3	Solución No. 3	0,310	0,780	1,010	1,010

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: se observa que la constante de equilibrio incrementa de forma directamente proporcional con la temperatura.

Figura 6. **Velocidad de reacción de la solución No. 1 en función del tiempo a diferentes temperaturas**

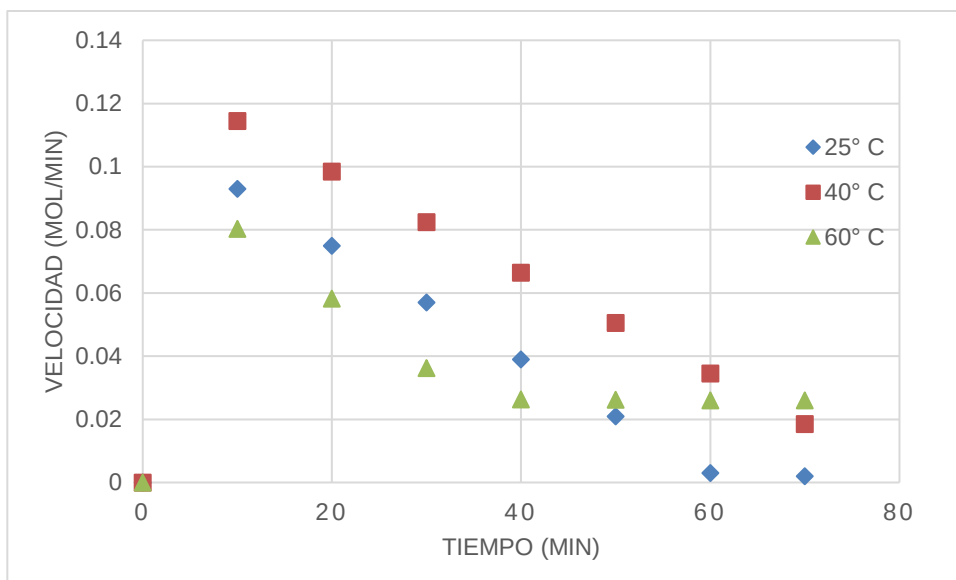


Modelo matemático:	$v_a = -kC_a^{\alpha}C_b^{\beta}$		
Temperatura	25 °C	40 °C	60 °C
$k (min^{-n})$	0,320	0,415	0,91
α	0,000	0,000	0,000
β	1,300	1,200	1,000
R^2	0,985	0,962	0,993

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: Se observa que la velocidad de reacción depende en su totalidad del componente B, que en este caso sería etanol.

Figura 7. **Velocidad de reacción de la solución No. 2 en función del tiempo a diferentes temperaturas**

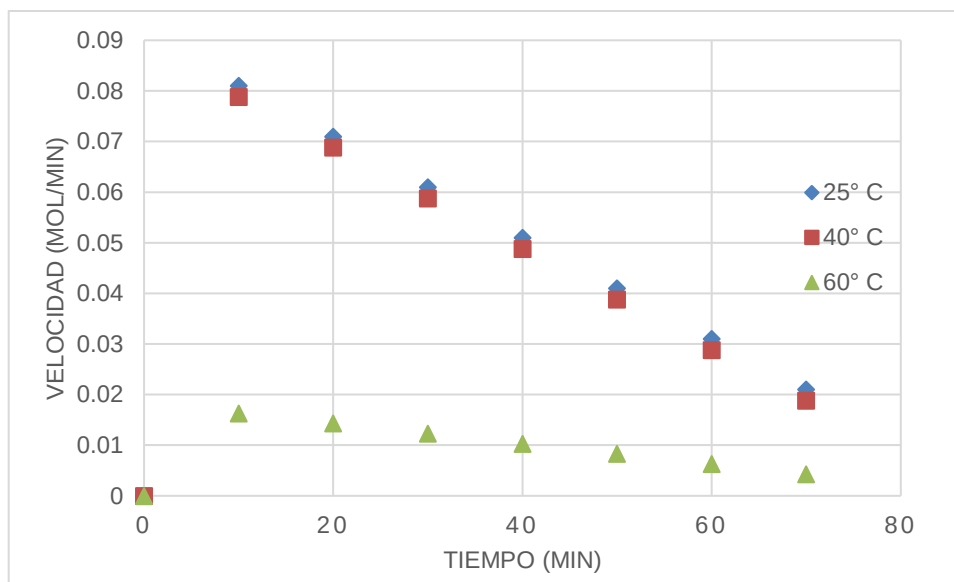


Modelo matemático:	$v_a = -kC_a^{\alpha}C_b^{\beta}$		
Temperatura	25 °C	40 °C	60 °C
$k (min^{-n})$	0,021	0,215	0,58
α	0,000	1,000	1,000
β	1,000	1,000	0,000
R^2	0,997	0,987	0,993

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: Se observa que la velocidad de reacción disminuye con el tiempo hasta alcanzar un valor cercano a 0.

Figura 8. **Velocidad de reacción de la solución No. 3 en función del tiempo a diferentes temperaturas**

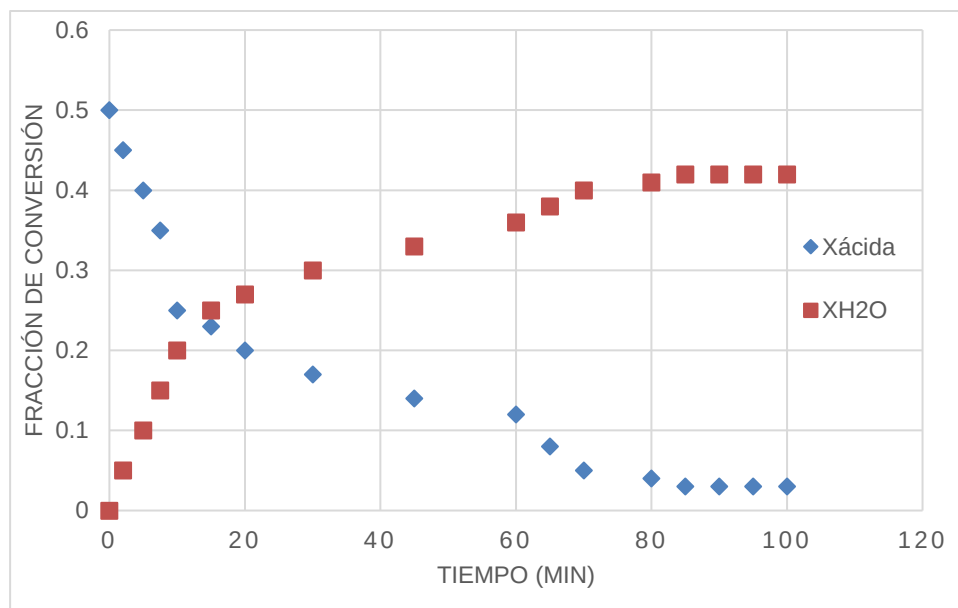


Modelo matemático:	$v_a = -kC_a^{\alpha}C_b^{\beta}$		
Temperatura	25 °C	40 °C	60 °C
$k (min^{-n})$	0,030	0,296	0,620
α	0,800	0,000	0,200
β	1,200	1,300	1,000
R^2	0,997	0,999	0,989

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: se observa que la velocidad de reacción disminuye con el tiempo hasta alcanzar un valor cercano a 0.

Figura 9. Fracción de conversión en función del tiempo a 60 °C, utilizando la técnica de Karl – Fischer

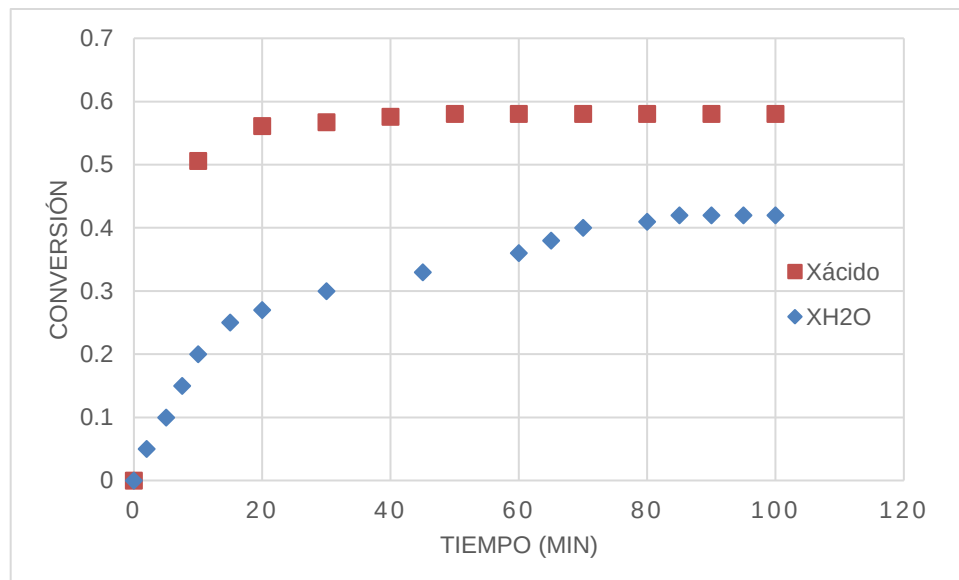


Modelo matemático:	$v_a = -kC_a^{\alpha}C_b^{\beta}$
Temperatura	60 °C
α	1,042
β	1,103
k	2,899
R^2	0,945

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: se observa conforme transcurre el tiempo, la conversión presenta un comportamiento constante.

Figura 10. **Comparación de la fracción de conversión entre el método experimental y el método Karl – Fischer**



Modelo matemático:	$X_a = mt^2 + nt + b$	
Método	Exp.	K. F.
M	-6×10^{-6}	-4×10^{-5}
N	0,0008	0,0076
B	0,5544	0,0950
R^2	0,949	0,947

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Observaciones: se observa que el comportamiento de la conversión tiene una tendencia similar.

Tabla XXIV. **Constante de equilibrio en función de la conversión a 60 °C
utilizando el método Karl – Fischer**

Temperatura: 60 °C	Constante de Equilibrio		
Constante	K	K. UNIFAC	K _{MOD.UNIFAC}
Inicio	1,550	3,800	3,230
Fin	0,61	5,730	3,861

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Figura 11. **Práctica cinética y equilibrio químico para el Laboratorio de
Fisicoquímica**

CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO	
Objetivos: 1. Analizar el comportamiento de la constante de equilibrio de la reacción de esterificación del ácido acético y el etanol a diferentes temperaturas. 2. Observar el comportamiento de velocidad y la constante cinética a diferentes temperaturas. 3. Examinar la cinética de reacción de la reacción de esterificación.	
Cristalería, equipo y materiales: • Agitador mecánico • Termómetro • Probeta de 100 ml • Earlenmeyer de 250 ml • Beaker de 600 ml • Beaker de 250 ml • Soporte universal • Balanza	

Continuación de la figura 11.

Reactivos:

- Ácido acético glacial
- Etanol 95 %
- Agua desmineralizada
- Hidróxido de sodio
- Fenolftaleína
- Ácido Sulfúrico 76 % o Ácido clorhídrico 37 %

Procedimiento experimental:

- **Preparación de muestras**
 - Preparar 2 soluciones de ácido acético, etanol y ácido sulfúrico con las siguientes proporciones de volumen: 45/45/10 y 30/60/10 respectivamente.
 - Colocar las soluciones en Earlenmeyers de 250 ml.
 - Calentar la solución anterior en baño María a las siguientes temperaturas: 25 °C y 60 °C.
- **Preparación del titulante**
 - Preparar 1000 ml una solución de agua con hidróxido de sodio a 1 M para titulación.
 - Preparar una bureta de 50 ml con la solución de hidróxido de sodio.
- **Toma de muestras**
 - Al transcurrir 10 minutos de las soluciones que están en baño María, tomar una porción de 2 ml de la solución a 25 °C y devolver al agitador.
 - Agregar 2 gotas de fenolftaleína y comenzar a valorar la muestra.

Continuación de la figura 11.

- Anotar la cantidad de hidróxido de sodio utilizado.
- Repetir los pasos del 1 al 3 hasta transcurrir 80 minutos.
- De ser posible, repetir todo el procedimiento 2 veces más en paralelo
- Repetir procedimiento utilizando agua a 60 °C, y utilizar un intervalo de 3 minutos para tomar la muestra hasta 80 minutos
- Si el consumo de hidróxido de sodio se mantiene constante previo a transcurrir los 80 minutos, retirar la solución del agitador y neutralizar.

Reportar:

- Gráficas de la concentración de ácido acético en función del tiempo para todas las soluciones.
- Gráfica de la velocidad de reacción en función del tiempo a diferentes temperaturas.
- Modelo experimental de velocidad de reacción de las soluciones a diferentes temperaturas.
- Comparación de la velocidad de reacción a diferentes temperaturas.

Diagrama del equipo:



Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Photoshop.

Figura 12. **Forma de colocar el sistema de valoración para la práctica de cinética y equilibrio químico**



Fuente: [Fotografía de Henry Marroquín]. (Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de San Carlos de Guatemala). Colección particular. Guatemala.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Durante la realización de las soluciones iniciales, se pudo observar que todas cumplen el principio de volúmenes aditivos, por lo cual se determinó que el volumen total de cada solución es de 100 mililitros. Con ello, se determinó el valor inicial de la concentración de cada sustancia presente, las cuales se prepararon con los porcentajes de las tablas II, III y IV.

Al ser una reacción que ocurre en medio ácido, se estudiaron los diferentes catalizadores que pueden ser utilizados. Se tuvo presente el uso de ácido clorhídrico al 37 %, ácido nítrico fumante y ácido sulfúrico al 76 %. El artículo científico que presenta la valoración por medio de Karl - Fischer, utilizó ácido sulfúrico porque su grado de pureza es mayor al de los dos mencionados anteriormente. Por ello, se optó por utilizar ácido sulfúrico al 76 % con la finalidad de mantener las condiciones utilizadas y así, poder elaborar la comparación de mejor manera.

El mayor problema que se presentó a la hora de iniciar la investigación es mantener la temperatura estable del sistema. Por ello, se utilizó el equipo que actualmente se trabaja en la sesión de laboratorio enfocada en el estudio de la adsorción. Se elaboró un baño María y por medio de un termómetro, se buscó mantener las temperaturas de 25, 40 y 60 °C por un período de 70 minutos respectivamente. Como se puede observar en la figura del apéndice 3.

Preparar tres soluciones a diferentes proporciones, tuvo como objeto observar el comportamiento de la reacción, específicamente la velocidad de reacción, al tener variación en la concentración inicial del sistema. La solución

No. 1 es la única que presentó los reactivos en proporciones iguales, mientras que las soluciones No. 2 y No. 3, se prepararon con uno de los reactivos en exceso, para poder determinar si esto generaba un cambio en la ley de velocidad.

En la figura 3, fue elaborada con los datos de las tablas XII, XIII y XIV, se pudo observar que la velocidad de reacción de la solución No. 1 es mayor a la velocidad de reacción de las soluciones No. 2 y No. 3. A su vez, la velocidad de reacción de la solución No.1 incrementó conforme transcurre el tiempo hasta alcanzar valores de velocidad constante, mientras que las soluciones No. 2 y No. 3 presentaron un comportamiento descendente hasta alcanzar valores cercanos a cero. Este comportamiento es representado como que el reactivo limitante se consumió casi por completo.

En la figura No. 4, se puede observar la velocidad de reacción de las tres soluciones. Esta prueba fue realizada a una temperatura de 40 °C con los datos presentes en las tablas XV, XVI y XVII. Las tres soluciones presentaron un comportamiento similar con respecto a la prueba realizada a 25 °C. Sin embargo, estas alcanzaron valores de velocidad constante en un menor tiempo. Esto debido a que, al momento de incrementar la temperatura, las moléculas tienden a aumentar sus vibraciones, y tener más energía, disminuyendo de manera proporcional, la energía de activación para que la reacción se lleve a cabo.

Se caracterizó el comportamiento de la velocidad de reacción de las tres soluciones a una temperatura de 60 °C, en la figura 5 con los datos de las tablas XVIII, XIV y XX. En esta prueba, se pudo observar que los valores de velocidad incrementan ligeramente y alcanzan el estado de equilibrio en un menor tiempo que las pruebas realizadas a 25 y 40 °C. A esta temperatura, la reacción ocurrió con mayor rapidez, dificultando el análisis del cambio que se genera en la misma. A diferencia de las pruebas realizadas a 25 y 40 °C, las soluciones No. 2 y No. 3

alcanzaron el estado de equilibrio dentro del tiempo establecido para la experimentación.

En la tabla XXIII, se analizó el comportamiento de la constante de equilibrio respecto al incremento de la temperatura para las diferentes soluciones. Al incrementar la temperatura, los valores de la constante también fueron aumentando. Se observó que, al realizar la valoración a mayor temperatura, el consumo de hidróxido de sodio 1,0 M fue menor, y alcanzó valores constantes con mayor rapidez. Por lo que, para esta reacción, la constante es directamente proporcional a la temperatura a la que se realiza. Se observó en las soluciones No. 2 y No. 3 que los valores de la constante de equilibrio son menores que en la solución No. 1. Esto por causa de que, al tener un reactivo, tanto etanol como ácido acético respectivamente, en exceso, genera un descenso en el valor de la constante dado que no se le dio el suficiente tiempo para que alcance el equilibrio. “Al ser una reacción en estado acuoso, la presión a la que se encontraba no afectó de manera significativa a la prueba.”¹⁵

En la figura 6, se observó la velocidad de reacción de la solución No. 1 a 25, 40 y 60 °C, y con ello se elaboró el modelo experimental de velocidad. Por medio del modelo, se determinó que la reacción de la solución No. 1 depende, únicamente, del etanol. Esto debido a que, al utilizar la ley de velocidades, los valores de α para las temperaturas mencionadas, tienden a cero. El etanol cumple la función de nucleófilo de la reacción. Por esta razón, pasa al ataque del ion acetato para iniciar el proceso de esterificación.

En la figura 7, se elaboró el modelo experimental de la velocidad de reacción para la solución No. 2 a diferentes temperaturas. En esta solución, se utilizó una

¹⁵ SMITH, J; VAN NESS, H; ABBOTT, M. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. p. 980.

mayor cantidad de ácido acético para preparar la solución. Como consecuencia, a mayor temperatura, el valor de “ α ” incrementó. Por ello, a 25 °C la reacción mantuvo la dependencia únicamente del etanol; a una temperatura de 40 °C, ambas sustancias presentaron el mismo grado de influencia en la ley de velocidad y a 60 °C la reacción pasó a depender únicamente del ácido acético.

En la figura 8, se detalló el modelo experimental para la solución No. 3 a las temperaturas establecidas, se encontraba en exceso el etanol, por lo que, como sucedió en la solución No. 1, el etanol determinó la velocidad de reacción, sin embargo, a 25 °C y 60 °C, el ácido acético tiene un ligero grado de influencia.

En la figura 9, se recreó el experimento realizado por C. Beula & P. S. T. Sai, con la finalidad de tener un punto de comparación experimental basado en otro método de análisis. Se utilizó un colorímetro de Karl Fischer estableciendo 60 °C como la temperatura de reacción. Se determinó la fracción de conversión del agua a causa de que esta no se ve influenciada por la reversibilidad de la reacción, por consiguiente, se generó un valor con mayor exactitud con respecto al rendimiento de la reacción. Se utilizó el método de UNIFAC – modificado, para determinar los coeficientes de actividad de las sustancias utilizadas.

Conforme avanzó el tiempo, se observó que la fracción de agua sufrió un incremento mientras que la fracción de ácido decrecía. Esto gracias a que el agua, estaba presente como producto y el ácido acético como reactivo. Ambas sustancias alcanzaron el equilibrio al transcurrir 80 minutos porque no se observó cambios en la concentración. Se determinó la ley de velocidad que, a una temperatura de 60 °C, se ve influenciada por ambos reactivos presentes ya que el orden de reacción que presentaron el ácido acético y el etanol es de 1,042 y 1,103 respectivamente. La constante cinética se determinó en 2,899 lo cual indicó

que la velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de reactivo que existe al momento de ocurrir la reacción.

En la figura 10, se comparó la fracción de conversión del método experimental propuesto para el Laboratorio de Fisicoquímica y el método de Karl – Fischer, con la finalidad de demostrar que el método propuesto presenta un comportamiento similar al método de Karl – Fischer. Por otro lado, debido a la cantidad de ensayos que se realizaron en la solución No. 1 a 60 °C, la gráfica presentó un comportamiento similar al método Karl – Fischer, pero, se necesitaría un número mayor de ensayos para poder observarlo con la misma cantidad de información. A su vez, se presentó una similitud en el comportamiento a pesar de que el método experimental propuesto asume que las sustancias no se ven influenciadas por la presión, así como de las propiedades de las sustancias.

En la tabla XXIV, se observó la constante de equilibrio que se determinó por medio de las fracciones de conversión. Se determinó de tres maneras distintas: modelo ideal, modelo UNIFAC y modelo UNIFAC - modificado. Se observó que, al incluir los coeficientes de actividad, el valor de la constante aumentó de modo que se determinó que las interacciones que suceden en el medio acuoso incrementan el valor de la constante.

La práctica propuesta en la tabla XXV para el Laboratorio de Fisicoquímica II, se enfoca en relacionar los conceptos de cinética y equilibrio químico en el estudiante. Se utilizará ácido acético y etanol como reactivos junto al ácido sulfúrico como catalizador. Se utilizarán dos de las soluciones propuestas con la finalidad de poder estudiar el mecanismo de aislamiento y poder compararlos. Esta práctica se diseñó considerando el menor costo posible para la ejecución del experimento, y la cantidad de tiempo necesaria para realizarlo dentro de las operaciones normales del laboratorio.

CONCLUSIONES

1. Se elaboró una metodología para estudiar el fenómeno de la cinética y el equilibrio químico, tomando en cuenta las recomendaciones que surgieron con respecto a la experimentación realizada.
2. Se estableció un modelo experimental para las soluciones No. 1, 2 y 3 a 25, 40 y 60 °C, en los cuales se observó que el etanol tiene una mayor influencia con respecto a la velocidad de reacción que el ácido acético.
3. Se determinó que la constante de equilibrio es directamente proporcional a la temperatura en la reacción de esterificación del etanol y el ácido acético debido a que tuvo un valor mayor a 60 °C con respecto a las constantes a 25 y 40 °C.
4. Por medio del método de Karl – Fischer, se determinó la ley de velocidad y la constante de equilibrio a 60 °C, por lo que se demostró que, al determinar la fracción de conversión del agua, se obtienen datos con mayor exactitud.
5. Al realizar la comparación entre el método experimental y el método de Karl – Fischer, se demostró que el comportamiento de la velocidad, concentración y constante de equilibrio poseen similitudes. Por lo tanto, el método experimental puede ser utilizado como demostración del fenómeno de estudio.

RECOMENDACIONES

1. Determinar intervalos menores de tiempo al utilizar temperaturas mayores a 40 °C, puesto que la reacción de esterificación puede suceder a una mayor velocidad.
2. Utilizar las soluciones necesarias para poder determinar el fenómeno de estudio, y este sea representativo a la teoría que se esté explicando en la cátedra impartida.
3. Optimizar los tiempos de preparación, agitación y valoración del sistema ya que presenta una cantidad significativa de pasos simultáneos que puede generar conflicto, por lo que se recomienda hacer la experimentación en paralelo.
4. Aplicar otras técnicas para determinar la concentración de las soluciones sometidas a la reacción.
5. Observar que se cuente con el equipo necesario al momento de realizar la sesión de laboratorio y que no entorpezca otras sesiones dentro del Laboratorio de Fisicoquímica.

REFERENCIAS

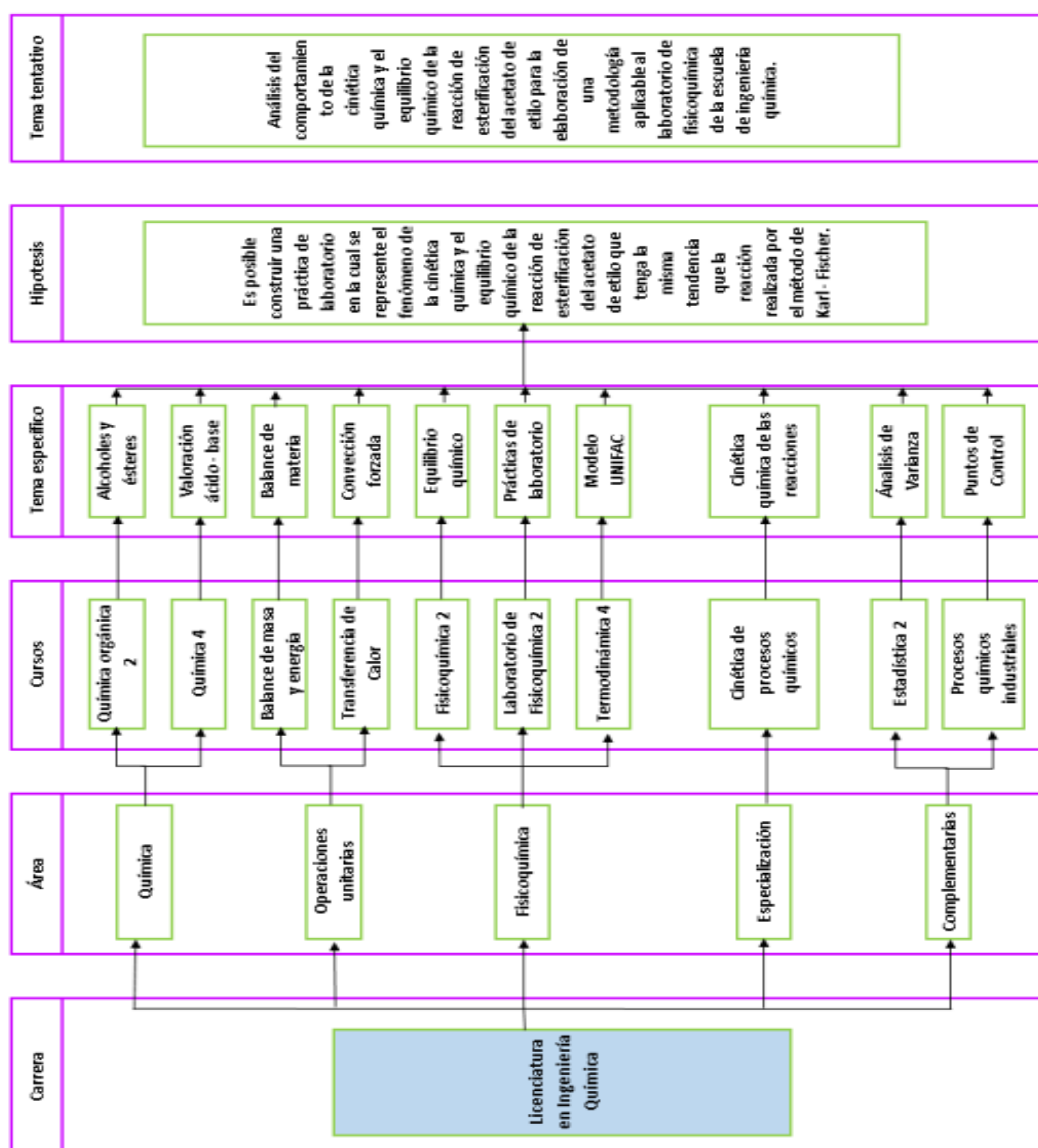
1. AHMED, S; AL-HASSANI, H; AL-JENDEEL, A. *Kinetic study of esterification reaction*. Al-Khwarizmi Engineering Journal, Vol. 6, No. 2. Baghdad, Irak: University of Baghdad, 2010. 10 p.
2. ALDANA, Pablo. *Evaluación de la cinética de reacción del Sistema azul de metileno- ácido ascórbico mediante una técnica espectrofotométrica implementada en la práctica del curso de Laboratorio de Fisicoquímica de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala*. Información Tecnológica. Guatemala: 2014. 155 p.
3. BEULA; P.S.T., S. *Kinetics of Esterification of Acetic Acid and Ethanol with a Homogeneous Acid Catalyst*. Indian: Chemical Engineer. 2014. 20 p.
4. CALVAR, N; GONZÁLEZ, B; DOMINGUEZ, A. *Esterification of acetic acid with ethanol: reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column*.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.10.007> Consulta: mayo 2022
5. FOGLER, Hugh. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 4a ed. México: Pearson Education, 2008. 968 p.
6. GMEHLING, J; LI, J; SCHILLER, M. *A modified UNIFAC model. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993. 15 p.

7. GOTZE, L; POPKEN, T; GMEHLING, J. *Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie000063q> Consulta: mayo 2022
8. JOHNSON, Richard. *Probabilidad y estadística para ingenieros de Miller y Freund*. 5a ed. México: Prentice Hall, 1997. 630 p.
9. KOLAH, K; ASTHANA, N; VU, D; MILLER, D. *Reaction kinetics of the catalytic esterification of citric acid with ethanol*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie060828f>. Consulta: mayo 2022.
10. LEVENSPIEL, Octave. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 1a ed. España: Editorial Reverté, S. A., 1986. 276 p.
11. LEVINE, Ira. *Fisicoquímica, Vol. 1*. 5a ed. España: McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A., 2004. 500 p.
12. LEVINE, Ira. *Fisicoquímica, Vol. 2*. 5a ed. España: McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A., 2004. 500 p.
13. LEVINE, Ira. *Principios de Fisicoquímica*. 6a ed. México: McGraw Hill, 2014. 571 p.
14. MCMURRY, John. *Química Orgánica*. 8a ed. Santa Fe: Cengage Learning Editores, S. A., 2012. 500 p.

15. OLEBUNNE, F; IGBOKWE, P; ONYELUCHEYA, O; OSOKA, E. *Mechanistic modeling of clay – catalyzed liquid – phase esterification of acetic acid.* <https://www.researchgate.net/publication/324464217> Consulta: mayo 2022.
16. RICHARD, R; GUILLAUME, Denis; JACQUIN, M. *Kinetics Modeling of the Heterogeneously Catalyzed Esterification of 2,3-Butanediol with Acetic Acid.* <https://www.researchgate.net/publication/301273002> Consulta: mayo 2022.
17. SMITH, J; VAN NESS, H; ABBOTT, M. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química.* 7ª. ed. México: McGraw-Hill, 2007. 480 p.
18. TRIOLA, Mario. *Estadística.* 10ª ed. México: Pearson Educación, 2009. 866 p.
19. WADE, Jr. L. *Química Orgánica Vol. 2.* 7ª ed. México: Pearson Education de México S. A., 2012. 480 p.

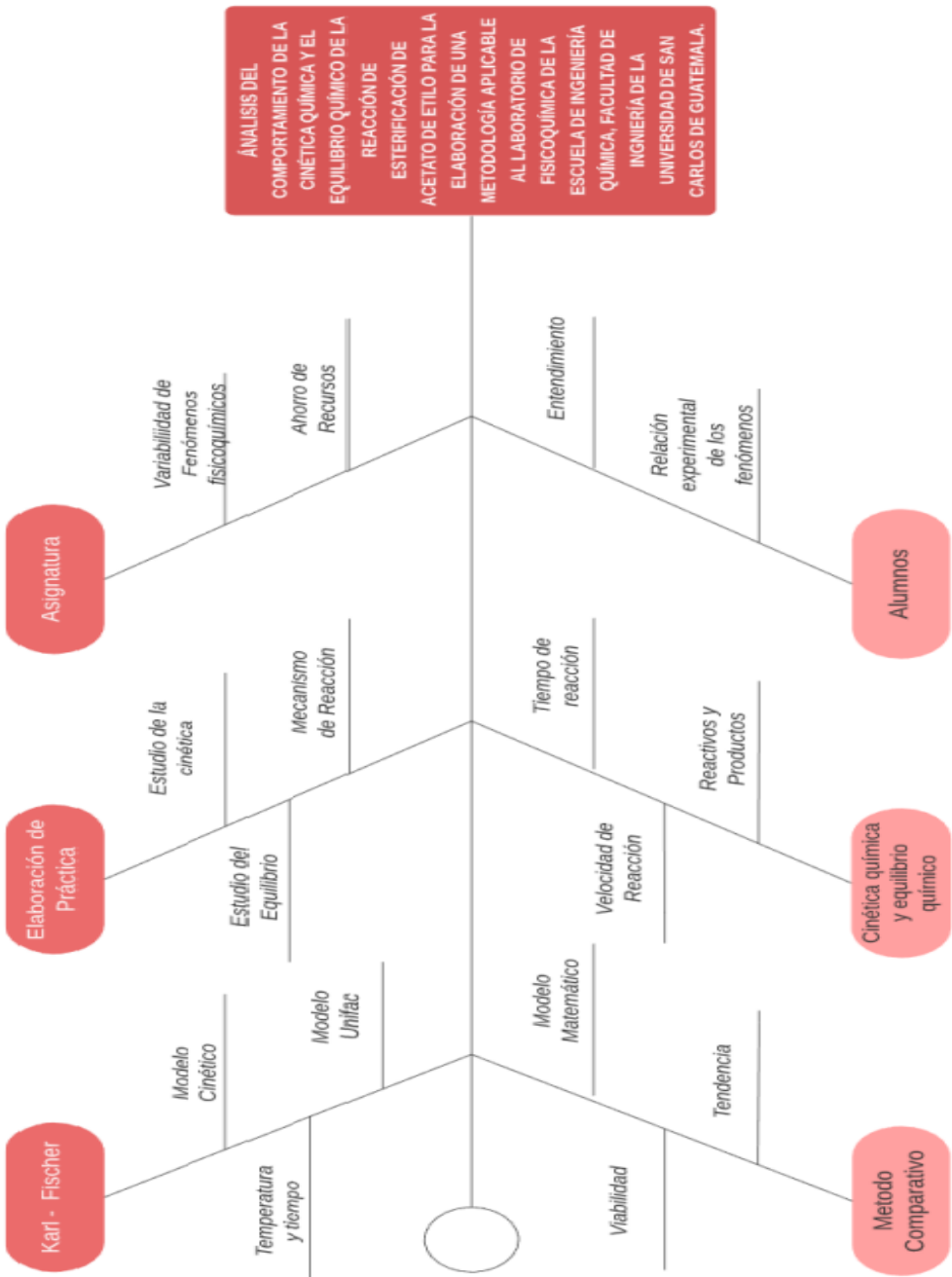
APÉNDICES

Apéndice 1. Tabla de requisitos académicos



Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 2. Diagrama de Ishikawa



Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Publisher.

Apéndice 3. **Valoración directa realizada para la solución No. 1 a 25 °C**

Solución No. 1			Temperatura: 25 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	23,700	20,760	22,500	22,320
2	3,000	19,800	17,000	19,500	18,767
3	3,000	19,300	14,900	14,800	16,333
4	3,000	16,000	13,800	13,200	14,333
5	3,000	15,600	13,700	12,200	13,833
6	3,000	14,500	12,700	11,700	12,967
7	3,000	14,700	11,900	11,500	12,700

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 4. **Valoración directa realizada para la solución No. 2 a 25 °C**

Solución No. 2			Temperatura: 25 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	33,000	30,700	31,500	31,733
2	3,000	31,000	28,400	29,600	29,667
3	3,000	30,800	27,000	28,700	28,833
4	3,000	29,600	26,600	27,500	27,900
5	3,000	27,400	26,200	26,600	26,733
6	3,000	27,300	26,000	26,400	26,567
7	3,000	27,000	25,800	25,600	26,133

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 5. **Valoración directa realizada para la solución No. 3 a 25 °C**

Solución No. 3			Temperatura: 25 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	19,400	15,100	17,800	17,433
2	3,000	17,500	14,100	16,600	16,067
3	3,000	16,000	12,000	15,100	14,367
4	3,000	14,000	10,200	13,800	12,667
5	3,000	13,500	9,700	10,600	11,267
6	3,000	10,500	8,700	9,800	9,667
7	3,000	9,800	8,500	9,500	9,267

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 6. **Valoración directa realizada para la solución No. 1 a 40 °C**

Solución No. 1			Temperatura: 40 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	25,100	20,800	21,600	22,500
2	3,000	20,200	17,200	16,900	18,100
3	3,000	16,900	16,500	15,500	16,300
4	3,000	16,200	15,400	14,900	15,500
5	3,000	15,500	15,100	14,800	15,133
6	3,000	13,800	14,800	14,500	14,367
7	3,000	12,200	14,500	13,700	13,467

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 7. Valoración directa realizada para la solución No. 2 a 40 °C

Solución No. 2			Temperatura: 40 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	30,000	29,600	29,800	29,800
2	3,000	28,200	28,200	28,200	28,200
3	3,000	26,000	27,600	26,800	26,800
4	3,000	24,500	23,100	23,800	23,800
5	3,000	21,500	22,200	21,800	21,833
6	3,000	20,100	20,500	20,300	20,300
7	3,000	19,900	20,000	19,900	19,933

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 8. Valoración directa realizada para la solución No. 3 a 40 °C

Solución No. 3			Temperatura: 40 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	13,800	12,600	13,200	13,200
2	3,000	12,300	11,500	11,900	11,900
3	3,000	10,500	10,800	10,600	10,633
4	3,000	10,000	10,600	10,300	10,300
5	3,000	9,800	9,500	9,600	9,633
6	3,000	8,600	8,200	8,400	8,400
7	3,000	8,500	8,100	8,300	8,300

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 9. **Valoración directa realizada para la solución No. 1 a 60 °C**

Solución No. 1			Temperatura: 60 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	17,000	16,500	16,800	16,767
2	3,000	16,500	14,500	15,500	15,500
3	3,000	16,400	14,300	15,400	15,367
4	3,000	16,400	13,900	15,200	15,167
5	3,000	16,300	13,800	15,100	15,067
6	3,000	16,300	13,800	15,100	15,067
7	3,000	16,300	13,800	15,100	15,067

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 10. **Valoración directa realizada para la solución No. 2 a 60 °C**

Solución No. 2			Temperatura: 60 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	30,000	28,300	29,200	29,167
2	3,000	29,800	28,200	29,000	29,000
3	3,000	28,200	27,600	27,900	27,900
4	3,000	28,100	27,500	27,800	27,800
5	3,000	28,000	27,300	27,700	27,667
6	3,000	27,900	27,300	27,600	27,600
7	3,000	27,900	27,200	27,600	27,567

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.

Apéndice 11. **Valoración directa realizada para la solución No. 3 a 60 °C**

Solución No. 3			Temperatura: 60 °C		
Fecha: 2021-03-11			Hora: 11:00		
No.	Alícuota (ml)	Volumen de NaOH gastado (ml)			
		Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
1	3,000	13,200	10,700	12,000	11,967
2	3,000	13,000	10,300	11,600	11,633
3	3,000	12,500	10,200	11,400	11,367
4	3,000	12,000	9,800	10,900	10,900
5	3,000	11,900	9,700	10,800	10,800
6	3,000	11,800	9,700	10,800	10,767
7	3,000	11,800	9,700	10,800	10,767

Fuente: elaboración propia, realizado con el programa Excel.