



**CENTRO ASOCIADO UNED DE CIUDAD REAL  
SEDE DE VALDEPEÑAS**

**PRÁCTICAS DE CIENCIAS QUÍMICAS  
OPERACIONES UNITARIAS Y REACTORES QUÍMICOS**

## INFORMACIÓN GENERAL

- Cada alumno elaborará un informe de cada práctica, siguiendo las recomendaciones que se indican en “Formato de presentación”.
- El informe de cada práctica debe tener una extensión aproximada de 6/7 hojas (máximo 10), anexos aparte.
- La evaluación del informe tiene en cuenta la presentación, el cumplimiento de plazos, la competencia, la objetividad, la consecución de objetivos, la comprensión de la práctica,...

## FORMATO DE PRESENTACIÓN

Estructura:

Divida el informe en secciones claramente definidas y numeradas correlativamente, si es necesario puede usar subsecciones como 1.1, 1.2, etc. Se recomiendan las siguientes:

- a. Título, Objetivos, Fundamento teórico (todo ello en 1 pág.). Esta sección actuará de introducción y debe presentar los objetivos y una adecuada indicación del área teórica de la práctica.
- b. Procedimiento experimental. (máximo 1 pág.). No es un listado de tareas sino un texto que debe estar redactado con la precisión necesaria para que permita a otro compañero reproducir el experimento (obviamente los fundamentos de los métodos no se incluyen, aunque pueda hacerse referencia a ellos).
- c. Resultados: Cálculos y análisis de resultados. Estos deben ser claros y concisos. Deben resaltar los aspectos importantes, evitar ser repetitivos y deben ir acompañados de las discusiones necesarias a fin de aclarar su significado. Evítese el uso reiterado de expresiones coloquiales como “y da:” y recuerde indicar las unidades.
- d. Conclusiones y juicio crítico. Suelen ser breves, deben ser precisas y objetivas.

Formato:

- a. Todas las hojas entregadas han de estar identificadas y numeradas (por ej. Incluyendo en el encabezado o en el pie de página el autor, práctica y número de página).
- b. La presentación será en A4 (a ser posible en un único documento) con el siguiente formato:
  - a. Márgenes: 2,5 cm. Interlineado de 1,5 líneas
  - b. Fuente tipo Times New Roman tamaño 12, con el texto justificado.
  - c. Las tablas deberán ir numeradas correlativamente, respetando el orden de lectura del texto y con la información centrada en el encabezado de la tabla. Por ejemplo:

*Tabla 1. Conductividad térmica del vidrio en función de la temperatura absoluta.*

$T [^{\circ}\text{C}]$	-100	0	+100
$k [\text{calcm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{C}^{-1}]$	$21 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$

- d. Las figuras, diagramas y fotografías deberán ir numeradas correlativamente, aparecer centradas en el texto y con la información necesaria al pie de la misma de tal modo que sean autoexplicativas. Por ejemplo:

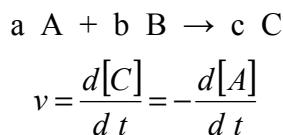
*Figura 1. Esquema de una instalación de absorción para la eliminación de SO<sub>2</sub> de un efluente industrial.*

- e. Los apéndices pueden contener fórmulas, deducciones matemáticas, glosario con la nomenclatura y unidades (en caso de duda consúltese “International Union of Pure and Applied Chemistry” en <http://www.iupac.org/>).
- f. Las referencias se citaran entre corchetes en el texto y aparecerán al final del informe como:
- c. Para un artículo: [1] J. Geer, J.A.J. Hanraads, J. Sci. Commun. 163 (2000) 51-59.
- d. Para un libro: [2] W. Strunk Jr., E.B. White, The Elements of Style, third ed., Macmillan, New York, 1979.

## 1. CINÉTICA DE SAPONIFICACIÓN DEL ACETATO DE METILO

### FUNDAMENTO.

El valor de la velocidad de una reacción se define como el valor absoluto de derivada de la concentración de reactivos o productos respecto del tiempo.



El signo negativo aparece cuando la especie que se observa es un reactivo. La velocidad de reacción es función de las concentraciones de las especies reactivas, de tal forma que:

$$v = -\frac{d[A]}{d t} = K [A]^\alpha [B]^\beta$$

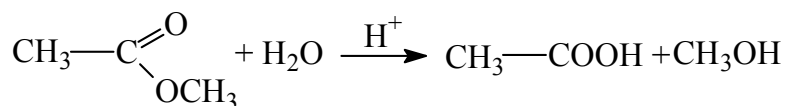
donde:

K es la constante de velocidad, dependiente de la temperatura y

$\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes parciales de reacción con respecto a los distintos reactivos.

$n = \alpha + \beta$  es el orden total de reacción.

La reacción que vamos a estudiar es la de saponificación del acetato de metilo:



Es una reacción de orden uno respecto de la concentración de acetato:

$$v = -\frac{d[C_A]}{d t} = K [C_A]$$

integrando obtenemos:

$$K t = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad [l]$$

donde;

$C_{A0}$  = concentración de acetato a tiempo cero

$C_A$  = concentración de acetato a tiempo t.

El seguimiento de la reacción se hará mediante valoración del ácido acético producido en la reacción por lo que:

$$C_{A0} = [\text{Ac}]_\infty - [\text{Ac}]_0$$

$$C_A = [\text{Ac}]_\infty - [\text{Ac}]_t$$

## MATERIAL Y PRODUCTOS

- Termostato completo.
- 6 matraces erlenmeyer de 100 ml con tapón.
- Matraz aforado de 100 ml.
- Bureta de 50 ml.
- Pipetas de 2, 10 y 50 ml,
- Cronómetro.
- NaOH 0,1N.
- HCl 2N.
- Acetato de metilo,
- Fenolftaleína.

## METODO DE TRABAJO.

Se prepara una disolución de acetato de metilo diluyendo con agua 10 ml de sustancia pura hasta un total de 100 ml en un matraz aforado. De esta disolución se sacan 50 ml y se pasan a una matraz erlenmeyer de 100 ml. Se tapa y se coloca dentro de un termostato a 30°C. En otro erlenmeyer de 100 ml se ponen 50 ml de HCl 2N, así como unas gotas de fenolftaleína. Se tapa el matraz y se lleva al termostato.

Una vez que las dos disoluciones están a 30°C, se vierte la disolución del acetato de metilo sobre la de HCl 2N y se toma nota del tiempo ( $t = 0$ ), poniendo en funcionamiento el cronómetro. La mezcla debe hacerse rápidamente, agitando el matraz.

Sin pérdida de tiempo se saca una muestra de 2 ml que se vierte sobre 20 ml de agua destilada fría. Al diluir la disolución con agua se retrasa la reacción de hidrólisis por disminución de la concentración de iones hidrógeno, catalizadores de la reacción.

Se valora la muestra obtenida con NaOH (0,1 N) obteniéndose así el valor de concentración de ácido acético inicial.

A intervalos de tiempo de 15 minutos se realizan un mínimo de 8 nuevas valoraciones de la forma indicada, obteniéndose así diversos valores de  $[Ac]_t$ .

Para obtener el valor de  $[Ac]_{\infty}$  se deberá dejar la reacción durante un mínimo de 24 horas, tras las cuáles efectuará la última valoración.

Con distintos valores de  $C_A$  para distintos tiempos se representará  $\ln(C_{A0}/C_A)$  frente al tiempo dándonos una recta de pendiente K.

También se obtendrá K despejando su valor de la ecuación [1]. Si tenemos varios valores podremos calcular la media y la desviación estándar de la media y comparar con el resultado obtenido anteriormente por mínimos cuadrados.

## 2. DESTILACIÓN.

### OBTENCIÓN DE LA CURVA DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA BENCENO-HEXANO.

#### FUNDAMENTO

La destilación es una operación unitaria de transferencia de materia entre una fase gaseosa y otra líquida. La diferencia entre la composición de cada fase y la que debe tener cuando ambas estén en equilibrio entre sí es la fuerza impulsora de la operación. La transferencia cesará cuando se alcance el equilibrio.

Realizando sucesivas evaporaciones y condensaciones se obtiene una separación de los componentes de una mezcla líquida, si la volatilidad de éstos es diferente.

#### Equilibrio líquido-vapor

Si una mezcla líquida hierve bien sin sobrecalentamiento ni otras irregularidades, el vapor que se produce está en equilibrio con el líquido. Cuando esto sucede, para una temperatura dada, la composición de la fase gaseosa será más rica que la líquida en el componente volátil, siendo esta condición exigencia básica para la destilación. Debe haber, por lo tanto, diferencia de volatilidades.

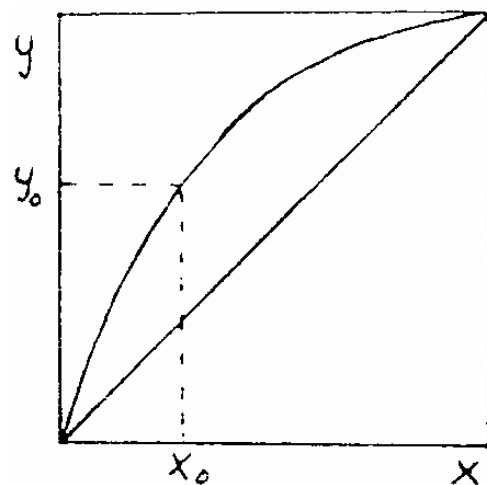
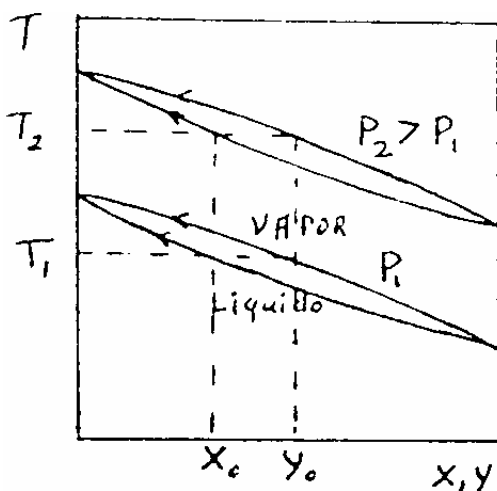
Aplicando la regla de las fases:  $F + L = C + 2$

En este caso, siendo dos fases y dos componentes, son dos las libertades posibles, o variables independientes del sistema.

Las variables intensivas independientes del equilibrio líquido vapor serán, pues, dos de estas cuatro: presión, temperatura y composición de cada una de las

Así, dadas  $P$  y  $T$  quedan automáticamente dadas las composiciones  $x$  e  $y$  en líquido y en vapor respectivamente y referidas por lo general al componente volátil. Se puede, por lo tanto construir un diagrama isóbaro, temperatura-composición.

Al variar la presión, este diagrama apenas varía en su forma, pero se desplaza verticalmente según indica la línea de trazos. Esto permite el empleo de un nuevo diagrama, composición del vapor-composición del líquido para cada sistema y muy poco sensible a las variaciones de presión.



Estos gráficos deben interpretarse en la forma siguiente: una mezcla líquida de composición  $x_0$  que se calienta a presión  $p_1$  comienza su ebullición al llegar a  $T_1$ , y el primer vapor producido tiene una composición  $y_0$ , más rica en volátil, como es lógico.

Si se retira el vapor que se produce, el líquido se empobrece en volátil (disminuye  $x$ ) y las composiciones en equilibrio siguen las curvas de vapor y líquido en la dirección indicada por las flechas, variando la temperatura. Si el proceso se realiza a la presión  $p_2$ , la mezcla no entraría en ebullición hasta  $T_2$  pero las composiciones en equilibrio seguirán siendo las mismas:  $x_0 - y_0$ , etc. las cuales pueden representarse como diagrama independiente  $y - x$ . Cuanto mayor sea la volatilidad de un componente respecto al otro, mayor será la diferencia entre  $x_0$  e  $y_0$ , curvándose más la representación  $y - x$  y ensanchándose el uso del diagrama  $T, x, y$ .

La transferencia de materia entre las dos fases tendrá lugar en el caso de que sus composiciones no sean las de equilibrio indicado en estos diagramas. Entonces habrá una vaporización o una condensación hasta que  $x$  e  $y$  se reajusten conforme al equilibrio.

### MÉTODO DE TRABAJO.

Se preparan 10 mezclas de 100 mL de benceno (P. eb. 80.2 °C) y hexano (P. eb. 69.0°C) de distinto porcentaje en volumen según la tabla siguiente (estas disoluciones estarán preparadas y conservadas en frascos de reactivos excepto la 1 y la 10):

Mezcla nº	% benceno	% hexano
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

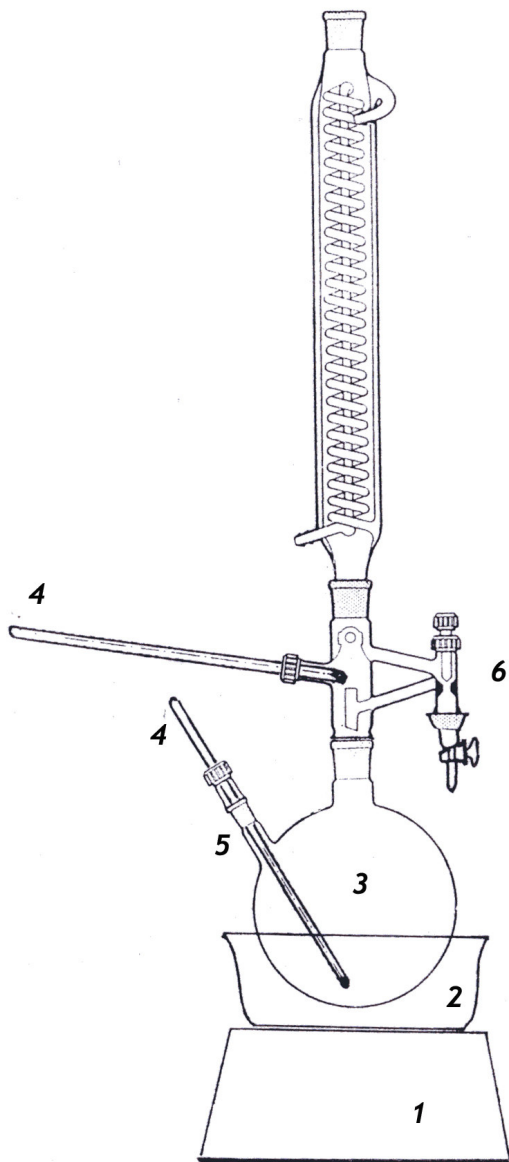
Se anotarán los pesos moleculares y las densidades de cada uno de los líquidos para poder calcular las fracciones molares correspondientes.

Se determinará el índice de refracción de cada una de las mezclas anteriores mediante el refractómetro Abbey para obtener la curva de calibración: representación de la variación del índice de refracción con la fracción molar del componente más volátil. Aplicando esta curva de calibración podremos conocer la composición de una mezcla de benceno-hexano de cualquier concentración desconocida.

La determinación del punto de ebullición de cada una de las mezclas anteriores se realiza con

el aparato que aparece en la figura de la página siguiente. El matraz de destilación es de 250 mL al que se vierten los 100 mL de mezcla y se añaden unos pedacitos de porcelana porosa que evitan sobrecalentamientos y garantizan una ebullición uniforme. Se hace hervir el líquido a continuación hasta que el vapor de lugar a la formación de líquido en el condensador. Cuando las temperaturas de los dos termómetros sean constantes, se anota la temperatura del termómetro que está sumergido en el líquido. Entonces se abre la llave lateral y se toma una muestra de 0,5 a 1,0 mL del condensado en un erlenmeyer frío provisto de tapón y se vuelve a cerrar. Igualmente, una vez que se ha enfriado un poco, se toma una muestra del líquido del matraz (podría tomarse la medida de la alimentación inicial dado que será prácticamente idéntica). Para mayor seguridad es aconsejable que ambos matraces se sumerjan en baño de agua fría. Se determina el índice de refracción de ambas muestras para conocer su composición a través de la curva de calibrado. Las disoluciones 1 y 10 se devuelven a los frascos de reactivos correspondientes.

Con los datos obtenidos se realizarán dos gráficas: En la primera se representará la temperatura del líquido a ebullición (y) frente a las fracciones molares del producto más volátil en el líquido y en el vapor (x). En la segunda se representará la fracción molar del componente más volátil en el vapor (y) frente a su fracción molar en el líquido (x).



1. Agitador magnético con calefacción
2. Baño de agua
3. Matraz de dos bocas de 250 ml
4. Termómetros
5. Toma de muestra de fase líquida
6. Toma de muestra de vapor condensado



### 3. CONVECCIÓN NATURAL

La transmisión de calor puede ocurrir por tres fenómenos conducción convección y radiación, y siempre debida a una diferencia de temperatura entre las zonas en las que se produce el intercambio.

Dependiendo del sistema el intercambio de calor se produce mayoritariamente por uno de los tres mecanismos. En este trabajo experimental se desea fijar la atención sobre el mecanismo de convección. La convección es la transmisión de calor de un punto a otro de un fluido, entre un fluido y un sólido, o entre dos fluidos inmiscibles. Interviene pues el movimiento que dentro de un líquido tienen sus moléculas y agregados. La movilidad en el líquido puede surgir como diferencia de densidades debida a la diferencia de temperatura, convección natural, y además a la movilidad producida por agitación mecánica, convección forzada.

La transmisión de calor por convección, dentro de un medio fluido, responde a la ley general:

$$Q = h a (T_e - T_i)$$

$Q$  es un flujo de calor, por tanto calor transmitido por unidad de tiempo, a través del área  $a$  normal a la dirección del flujo.

$T_e$  y  $T_i$  las temperaturas en las posiciones donde se contempla el flujo.

$h$  el coeficiente de proporcionalidad, o coeficiente de intercambio por convección.

Si el flujo de calor se produce entre un sólido y un fluido, responde a la misma expresión, si bien es difícil hallar la temperatura del sólido en contacto con el fluido, y en cambio se puede conocer con más exactitud la temperatura en el interior del sólido a una distancia  $e$  de la pared y tener en cuenta la transmisión de calor por conducción, que se produce en el sólido.

$$Q = \frac{k}{e} a (T_I - T_S) = h a (T_S - T_A)$$

$k$  es la conductividad calorífica del sólido

Teniendo en cuenta conjuntamente ambos fenómenos:

$$Q = \frac{(T_I - T_S)}{\frac{e}{k a}} = \frac{(T_S - T_A)}{\frac{l}{h a}} = \frac{(T_I - T_S) + (T_S - T_A)}{\frac{e}{k a} + \frac{l}{h a}} = \frac{(T_I - T_A)}{\frac{e}{k a} + \frac{l}{h a}}$$

De este modo relacionamos un flujo de calor entre dos posiciones de temperaturas conocidas.

## PROCEDIMIENTO

En la práctica se pretende conocer la convección natural entre vidrio y aire. Para ello se recurre a un sistema no estacionario, en el cual cierta masa de agua contenida en un recipiente de vidrio se enfría por cesión de calor al ambiente a través del recipiente de vidrio. Debrán obtenerse la superficie del recipiente sin aislar  $-a-$  y el espesor del vidrio  $-e-$ .

Se dispone de un recipiente de vidrio (vaso cilíndrico) tarado cuyo fondo y parte superior se hallan aisladas. En su interior se introduce cierta masa de agua ( $m$ ), se calienta en placa hasta unos  $80^{\circ}\text{C}$  y se pesa. Se coloca la sonda del termómetro en el interior del vaso tocando con el vidrio y se van tomando parejas de medidas de tiempo-temperatura hasta llegar a unos  $35^{\circ}\text{C}$ . A medida que esta masa de agua transmite calor su temperatura  $T_I$  disminuye. Sin embargo la temperatura ambiente no varía.  $T_A$  (medirla al inicio del experimento y al final y utilizar la media).

La pared del vaso en contacto con el agua caliente se acepta que se encuentra a su misma temperatura  $T_I$ . Temperatura que debe medirse en el fluido cercano al sólido.

El flujo de calor  $Q = dq/dt$  se puede conocer por el enfriamiento de la masa de agua:

$$Q = m c_p dT_I$$

Por tanto:

$$Q = \frac{dQ}{dt} = m c_p \frac{dT_I}{dt} = \frac{(T_I - T_A)}{\frac{e}{ka} + \frac{1}{ha}}$$

Reagrupando las variables

$$\frac{dT_I}{(T_I - T_A)} = \frac{a}{m c_p \left[ \frac{e}{k} + \frac{1}{h} \right]} dt$$

La integral de la expresión:

$$\ln \frac{(T_I - T_A)_t}{(T_I - T_A)_{t_0}} = \frac{a}{m c_p \left[ \frac{e}{k} + \frac{1}{h} \right]} t$$

La representación del  $\ln (T_I - T_A)_t$  de la expresión frente al tiempo debe proporcionar una línea recta de ordenada en el origen  $\ln (T_I - T_A)_{t_0}$  y de cuya pendiente se habrá de estimar el valor del coeficiente  $h$  si se conocen,  $a$ , superficie del recipiente,  $e$ , espesor del vidrio  $k$  conductividad del vidrio,  $m$  masa de agua introducida y  $c_p$  calor específico del agua.

Esto es válido para un intervalo de temperatura no muy elevado ya que los diferentes parámetros (excepto  $a$  y  $m$ ) varían con la temperatura.

Valores de  $k$  para vidrio pyrex  $\text{cal cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	-100	0	100
K ( $\text{cal cm/cm}^2 \text{s } ^{\circ}\text{C}$ )	$21 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$

#### 4. MODELO DE FLUJO DE UN RECIPIENTE DE TRATAMIENTO CONTINUO DE UNA FASE.

##### OBJETIVO.

Determinar el tipo de modelo de flujo que tiene el recipiente de esta práctica cuando a su través se hace pasar una fase líquida de manera continuada. Para ello se utiliza un trazador (KCl o NaCl). Las medidas de conductividad, al ser proporcionales a la concentración, permiten la obtención de la curva C y, por tanto, de la curva E.

Una vez conseguido el diagrama E, por comparación con diagramas modelo, bien sea del tipo modelo de flujo pistón con dispersión, bien sea del tipo modelo de reactores de mezcla total en serie se elige un modelo de flujo para el recipiente.

La elección de diferentes caudales en el recipiente puede hacer variar el modelo o los parámetros del modelo obtenidos.

##### MÉTODO DE OPERACIÓN.

Se debe estimar el **volumen real** del reactor (en nuestro caso se trata de un frasco lavador de gases de 500 mL y de un refrigerante de serpentín de 24 cm x 5 cm DE; para el volumen se contará también el tubo de silicona unido a la salida del reactor). Una vez ajustado el **caudal** de paso (para el flujo pistón se aconseja el 1% de la bomba peristáltica suministrada y para el mezcla total el 3%), se mide por llenado de un recipiente, probeta, cronometrando el tiempo de llenado, el tiempo medio de residencia teórico será:  $V/Q$ .

El trazador utilizado es una disolución 5 molar de NaCl, unos 10 cm<sup>3</sup>. De estos se toman 2 mL, que se inyectan con una jeringa del modo más rápido posible en la goma de silicona a la entrada del reactor; y de forma continua se recoge el caudal de salida del recipiente en probetas de 50 o 100 mL, (en el caso del reactor de mezcla total se pueden recoger unas 25 muestras de entre 80 y 90 mL, y en el de flujo pistón 15 muestras de 25 mL). Si las condiciones son constantes, el tiempo de llenado se podrá calcular a partir del flujo y del volumen de llenado.

Se mide la conductividad de las muestras recogidas en un vaso de 50 mL agitando ligeramente con la mano para eliminar las burbujas (en el caso de las muestras de 25 mL habrá que quitar el protector de la célula de conductividades). Teniendo en cuenta que la conductividad es directamente proporcional a la concentración se pueden utilizar estas medidas como dato directo de curva C.

Hallada el área total de la curva C, se puede pasar a curva E:

$$E_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i}$$

$E_i$  se corresponde con el valor medio en el intervalo

El tiempo de residencia y la desviación de la media al cuadrado, vienen dadas por las expresiones:

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^n E_i t_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n E_i \Delta t_i} = \sum_{i=1}^n E_i t_i \Delta t_i$$

El valor de  $\tau$  debe ser comparado con  $(V/Q)$ .

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n E_i t_i^2 \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n E_i \Delta t_i} - \tau^2 = \sum_{i=1}^n E_i t_i^2 \Delta t_i - \tau^2$$

En el modelo de flujo pistón con dispersión se cumple en sistemas abierto, cerrado.

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2 \frac{D}{uL} + 3 \left[ \frac{D}{uL} \right]^2$$

y por tanto podemos conocer el parámetro  $D/uL$

De acuerdo con el modelo de reactores de mezcla total

$$\tau E_t = \left( \frac{t}{\tau} \right)^{N-1} \frac{N^N}{(N-1)!} \exp\left( \frac{-tN}{\tau} \right)$$

Ambas expresiones permiten encontrar un modelo más o menos semejante a los datos obtenidos.

Para concluir el experimento, representar las curvas E obtenidas para cada reactor y calcular los parámetros de los modelo de dispersión y de reactores mezcla total en serie para ambos.