

Cinetica de la evaporacion de alcoholes de cadenas cortas por medio de Interferencia Optica

Autores:

Ian M. Rosbrugh

S.Y. Nishimura

A.M. Nishimura

Westmont College

Expositor:

Martín Pérez Comisso

Introduccion

Cuando se habla de cinetica de las Reacciones Quimicas en un curso de Fisico-quimica se habla de ordenes de reaccion y se dan multiples ejemplos de reacciones de 1º y 2º orden

¿Pero que pasa con las reacciones de orden cero? Muy pocos son los ejemplos en los cuales se describen. El siguiente paper describe un experimento facil y de minimo equipamiento en el cual podemos observar una reaccion de orden cero en accion.

Utilizaremos el barato, simple y muy util metodo de la **interferencia optica** para medir los parametros en la cinetica de evaporacion

Interferencia Optica

La interferencia optica es un metodo que se utiliza para medir la taza de evaporacion de un solvente a partir de los angulos de reflexion y refraccion de la luz de un laser dentro del mismo. La tecnica utiliza una balanza y una termocupla para poder realizarse. (Insert figure 2).

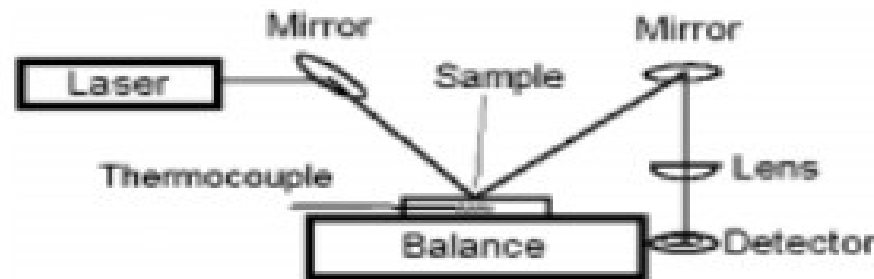


Figure 2. Experimental setup for optical interference.

La tecnica se basa en lanzar un rayo hacia el solvente donde parte se refleja y parte se refracta.

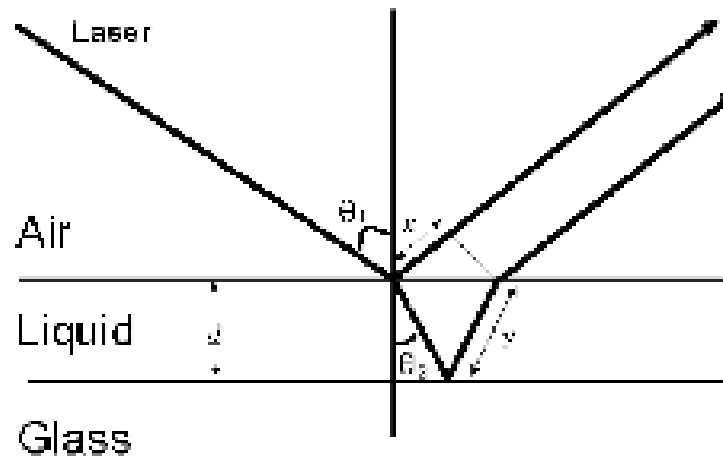


Figure 1. Diagram of origin of optical interference used in this project.

El rayo reflejado viaja x por simple geometria. La distancia viajada por el otro rayo que se refracta dentro del solvente es y . En total la distancia adicional de viaje reflejada es $2y$.

$$x = (2d \tan \theta_2) \sin \theta_1 \qquad y = d / \cos \theta_2$$

La diferencia entre los anchos opticos de los dos rayos es la integral m de longitud de onda.01 se mide con un protractor y en experimento sera de 50°

$$m\lambda = 2y - x = (2d / \cos \theta_2) - 2d \tan \theta_2 \sin \theta_1$$

Despejando d

$$d = \frac{m\lambda}{2\left(\frac{1}{\cos\theta_2} \pm \tan\theta_2 \sin\theta_1\right)}$$

Ya que la tasa de evaporacion es la misma de como decrece d

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2\left(\frac{1}{\cos\theta_2} \pm \tan\theta_2 \sin\theta_1\right)}$$

La diferencia en d de un maximo de señal causa una interferencia constructiva a la siguiente señal. La frecuencia de oscilacion (νf) puede observarse en un grafico de intensidad de la señal de interferencia versus el tiempo

$$\text{rate} = \frac{\nu\lambda}{2\left(\frac{1}{\cos\theta_2} \pm \tan\theta_2 \sin\theta_1\right)}$$

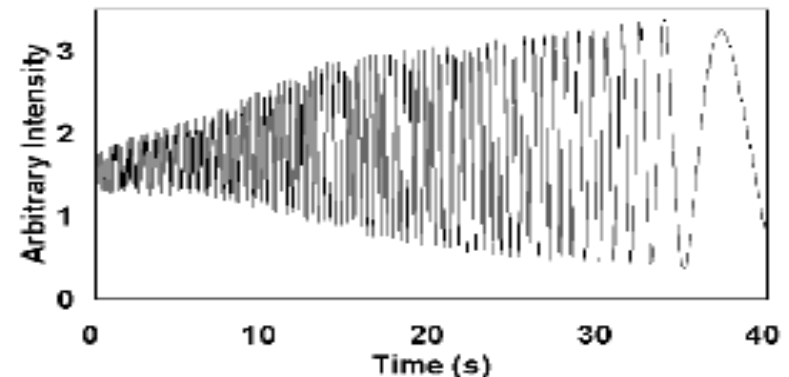


Figure 3. Observed interference signals with methanol on glass.

El vidrio funciona como reservorio termico al liquido en proceso de vaporizacion, dado que el aire es un mal conductor del calor.

Midiendo temperatura del vidrio podemos calcular la entalpia de la interferencia optica y darnos cuenta que pronto llega a la “energía de activación” de la vaporización -calor de vaporización- que sigue un modelo tipo Arrhenius.

Graficando el logaritmo de la tasa de evaporación versus el inverso de la temperatura se halla el calor de reacción involucrado en la evaporación.

Aspectos Experimentales

El Laser de Ne-He se dirige hacia una capa de liquido de 0,5 mm, donde el laser rojo no es el que mejor afecta a los solventes organicos. La señal del laser reflejado tanto por el solvente como por el vidrio (rayos paralelos) es detectada por un sensor que trasmite una señal a un PC y que compara con los datos termicos de la termocupla determinando v_f .

El liquido se evapora en condiciones adiabaticas. La temperatura del liquido decrece gradualmente a medida que el solvente disminuye su superficie.

Las ventajas de la tecnica son su sensibilidad, su rapidez y su bajo costo. Sus usos potenciales estan en la medicion de la relacion liquido superficie y estos procesos se desvian significativamente a leyes de orden cero.

Desde que comienza la evaporación de la superficie del líquido, la ley de velocidad de evaporación es generalmente **considerada de orden cero**. Respecto de la concentración del líquido y de orden uno respecto del área de la superficie.

$$\text{rate} = dV/dt \propto [(r^3)^{2/3}]^\alpha = k [(V)^{2/3}]^\alpha$$

$$\ln \text{rate} = (2/3)\alpha \ln V + \ln k$$

Durante la evaporación la concentración no cambia, pero el incremento de la velocidad aumenta directamente con el aumento del área de la superficie. La velocidad experimental es proporcional al aumento de las moléculas en la superficie del líquido de *(alfa-vo) poder*.

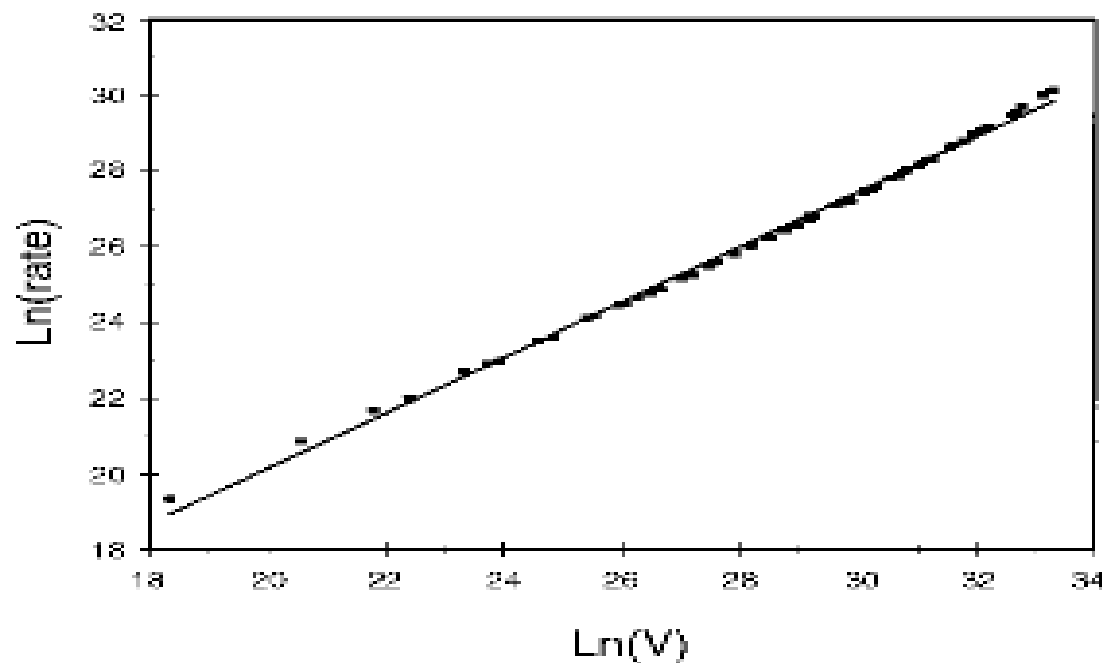


Figure 3. A typical plot of \ln rate (in nm^3/s) vs \ln volume (in nm^3) to determine the kinetic order of the evaporation process for 2-propanol on glass. Each data point corresponds to one cycle in the oscillatory signal as in Fig. 2. The slope is 0.6884 ± 0.00111 at the 95% confidence level.

Obtener V

El elemento volumen V en cualquier punto de la evaporación como una gota particular del líquido a tiempo t es proporcional al cubo del producto de la velocidad de evaporación en el tiempo.

$$V \propto \{(dr/dt)\Delta t\}^3$$

Obtener dV/dt Por simple regla de la cadena

$$dV/dt = (dV/dr)(dr/dt) = (3r^2)(dr/dt)$$

Discusiones

Se observa el fenomeno de evaporacion de orden cero usando cadenas cortas de alcoholes. Se halla frecuencia de oscilacion midiendo la diferencia entre los peaks del grafico intensidad v/s tiempo. Al colocar frecuencia de oscilacion en Ecuacion se halla dr/dt a un t dado.

$$dr/dt = v \Delta r = v \lambda / \{2[(1/\cos \theta_2) - (\tan \theta_2 \sin \theta_1)]\}$$

Luego se grafica \ln rate v/s $\ln v$ y se modela el orden de reaccion. En la tabla 1 muestra evaporaciones de orden cero para diversos alcoholes obtenidos experimentalmente.

Table 1. Kinetic Rates and Orders of Evaporation Determined by Optical Interference

Molecule	Rate of Evaporation / (nm s ⁻¹)	T/ K	Order	bp/ K (3)
Methanol	913 ± 63.5	294.1 ± 0.41	0.1304 ± 0.0064	337.7
Ethanol	407 ± 34.5	294.6 ± 0.50	0.1149 ± 0.0016	351.5
1-Propanol	218 ± 20.9	295.4 ± 0.32	0.0275 ± 0.0062	370.3
2-Propanol	432 ± 23.8	295.8 ± 0.25	0.0327 ± 0.0017	355.4
2-Methyl-1-propanol	431 ± 60.0	296.8 ± 0.24	0.0542 ± 0.0046	381.1
Acetone	1518 ± 405	289.5 ± 1.8	0.00995 ± 0.0027	329.3

NOTE: Values are reported with the 95 % confidence interval and were determined at the temperature indicated in column 3. The boiling points are given for the purpose of comparison. The incident angle θ_1 was 50°.

Los estudiantes que realizaron esta experiencia especularon sobre la desviación de estos procesos a orden cero:

- Una explicación sería la formación de dímeros entre los alcoholes por puentes de hidrógeno
 - las tasas son constantes con los puntos de ebullición
- si el metanol tiene 0,6 nm de ancho habrán a t^0 ambiente una evaporación de 500 moléculas de gas por segundo.

Conclusiones

Esto demuestra que la **v de Rx esta vinculada al area superficial y la masa molecular**. En el metanol se espera una alta tasa por su bajo peso y su pequeño tamaño. Aunque hay problemas con el 2-propanol que se evapora mas rapido de lo esperado Tal vez esto se debe a interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de dispersion que faciliten su evaporacion.

Con la Ecuacion de Arrhenius se puede hallar su E_a . Al compararlo con su ΔH de evaporacion **podemos observar que son muy semejantes**.

Esto abre el campo a **nuevas posibilidades para las reacciones de orden cero** que aun no hemos descubierto.