



Cinètica Química y Catálisis

Vol. 1: Modelos cinéticos en sistemas homogéneos

**Javier Navarro Laboulais | Beatriz Cuartas Uribe |
Emma Ortega Navarro | Pedro Fuentes-Durá |
Antonio Abad Sempere**

$$= 2 \times \pi \times R \times \frac{V}{\pi R^2}$$
$$2 + \pi R^2$$
$$R = \sqrt[3]{\frac{100}{3,14}} = 3,17$$
$$e(\alpha + b)x + (4a^3$$

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

J. Navarro-Laboulais
Beatriz Cuartas Uribe
Emma Ortega Navarro
Pedro Fuentes Durá
Antonio Abad Sempere

Cinética Química y Catálisis

Vol 1. Modelos cinéticos en sistemas homogéneos

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Colección Académica

Los contenidos de esta publicación han sido revisados por el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita:

Navarro-Laboulais, J., Cuartas Uribe, B, Ortega Navarro, Fuentes Durá, E., P. y Abad Sempere, A. (2017). *Cinética , química y catálisis: modelos cinéticos en sistemas homogéneos (Vol. 1)*. Valencia: Universitat Politècnica de València

Primera edición, 2017 (edición impresa)

Primera edición, 2017 (edición electrónica)

© Javier Navarro-Laboulais
Beatriz Cuartas Uribe
Emma Ortega Navarro
Pedro Fuentes Durá
Antonio Abad Sempere

© 2017, Editorial Universitat Politècnica de València

distribución: Telf.: 963 877 012 / www.lalibreria.upv.es / Ref.: 6355_01_01_01

ISBN: 978-84-9048-551-4 (edición impresa)

ISBN: 978-84-9048-561-3 (edición electrónica)

La Editorial UPV autoriza la reproducción, traducción y difusión parcial de la presente publicación con fines científicos, educativos y de investigación que no sean comerciales ni de lucro, siempre que se identifique y se reconozca debidamente a la Editorial UPV, la publicación y los autores. La autorización para reproducir, difundir o traducir el presente estudio, o compilar o crear obras derivadas del mismo en cualquier forma, con fines comerciales/lucrativos o sin ánimo de lucro, deberá solicitarse por escrito al correo edicion@editorial.upv.es.

Índice general

Volumen 1. Modelos Cinéticos en Sistemas Homogéneos	III
I MODELOS CINÉTICOS EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS	1
1 Introducción y Conceptos Básicos	3
1.1 Introducción	3
1.2 Cinética Química e Ingeniería Química.	4
1.3 Otras Definiciones Útiles	10
2 Análisis de Reacciones Elementales	15
2.1 Introducción	15
2.2 Determinación de Órdenes de Reacción	16
2.3 Reacciones Elementales de Orden Entero	22
2.3.1 Reacciones con $n = 1$	23
2.3.2 Reacciones con $n \neq 1$	25
2.4 Efecto de la Temperatura sobre la Velocidad de Reacción	37
2.5 Teorías sobre la Velocidad de Reacción.	43
2.5.1 Teoría de Colisiones	44
2.5.2 Teoría del Estado de Transición	49

3	Análisis de Reacciones No Elementales. Modelos Cinéticos de Reacción	57
3.1	Matrices Estequiométricas	57
3.2	Reacciones Reversibles.	61
3.2.1	Reacciones Reversibles de 1 ^{er} orden	61
3.2.2	Reacciones Reversibles de orden superior	64
3.3	Reacciones Competitivas	72
3.3.1	Análisis de Reacciones Competitivas. Casos.	72
3.3.2	Selectividad y Rendimiento.	81
3.4	Reacciones Consecutivas	87
3.5	Hipótesis de Estado Estacionario.	92
3.5.1	Hipótesis de Estado Estacionario Mejorado	95
3.5.2	Hipótesis de Estado Estacionario de Equilibrio.	96
3.6	Otros Modelos Cinéticos	98
3.6.1	Reacciones Autocatalíticas	98
3.6.2	Reacciones Radicalarias y en Cadena.	100
4	Diseño de Experimentos y Análisis de Datos en Cinética Química	103
4.1	Magnitudes Físicas en Cinética Química.	104
4.1.1	Reacciones en Fase Gas. Presiones Parciales y Conversión	107
4.1.2	Inaccesibilidad de Y_∞ o Y_0 . Métodos de Tiempo de Retardo	110
4.2	Determinación de Velocidades de Reacción $r_i(t)$	111
4.3	Cálculo de Errores y Regresión por Mínimos Cuadrados	115
4.3.1	Tipos de Errores	117
4.3.2	Cálculo de Errores	120
4.3.3	Regresión por Mínimos Cuadrados	122
4.4	Integración de Cinéticas Complejas	126
4.4.1	Software específico para Cinética Química.	128
4.4.2	Software de Cálculo Científico y Matemático	131
II	PROBLEMAS Y EJERCICIOS	137
5	Ejercicios del Capítulo 2	139

6 Ejercicios del Capítulo 3	155
Referencias Bibliográficas	181

Parte I

**MODELOS CINÉTICOS EN
SISTEMAS HOMOGÉNEOS**

Capítulo 1

Introducción y Conceptos Básicos

1.1 Introducción

Desde la perspectiva de la Ingeniería Química, los conceptos y herramientas que hace uso la *Cinética Química* como área de conocimiento, son necesarios para el diseño, control y optimización de los procesos que tienen lugar en los reactores químicos. La *Cinética Química* se ocupa del estudio de la velocidad de las transformaciones químicas en sistemas homogéneos o heterogéneos, tanto catalizados como no catalizados. Su objetivo puede resumirse en la obtención de una ecuación de velocidad satisfactoria —desde una perspectiva empírica— que permita interpretar y predecir la velocidad a la cual tiene lugar una transformación química en unas condiciones dadas. Si bien históricamente la *Cinética Química* se desarrolla en el ámbito de la QUÍMICA FÍSICA con el objetivo de relacionar la estructura química microscópica con la reactividad, la Ingeniería Química puede prescindir de esta descripción microscópica ya que comúnmente sólo precisa de una ecuación de velocidad para ser incluida en las ecuaciones de diseño de los reactores. También es cierto que una descripción microscópica o mecanística de la reacción química permitirá predecir el comportamiento de un sistema químico en una mayor diversidad de condiciones experimentales. En este tema introductorio se pretende definir una serie de conceptos básicos que serán utilizados en capítulos posteriores.

1.2 Cinética Química e Ingeniería Química

Los reactores químicos son parte central de los procesos químicos e incluso forman parte de otros procesos industriales en los que las reacciones químicas pasan más desapercibidas. El diseño correcto de un reactor químico condiciona el éxito o fracaso del proceso global por lo que debe prestarse especial cuidado en todas las facetas relacionadas con la Ingeniería de Reactores. En la Fig. 1.1 se indican algunos de los aspectos a tener en cuenta para un diseño óptimo de un reactor. La mayor o menor contribución de cada uno de ellos dependerá de factores como el tamaño o las características fisicoquímicas del sistema. En función del diseño realizado se establecerán sus condiciones de operación y de las operaciones adicionales como pueden ser la recuperación y regeneración de catalizadores, etapa esta última que también se realiza en un reactor químico específico.

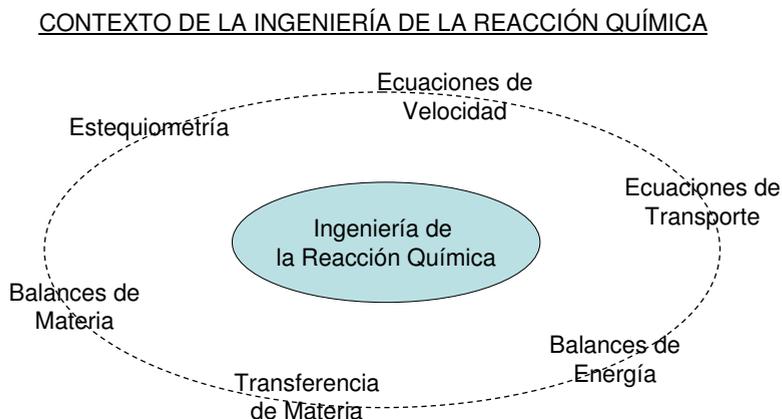


Figura 1.1: dentro del contexto de la Ingeniería de la Reacción Química es necesario hacer uso de conceptos derivados de áreas como la Termodinámica, la Cinética Química y de las ecuaciones de conservación de materia y energía.

Estas consideraciones pueden realizarse en diferentes escalas espacio-temporales. Por ejemplo, en la Fig. 1.2 se muestra la jerarquía entre las diferentes escalas o niveles de complejidad de los procesos químicos. Las reacciones químicas se pueden describir a nivel molecular o supramolecular, y serán posteriormente trasladadas al nivel superior haciendo uso de los conceptos indicados en la Fig. 1.1.

Los conceptos de Cinética Química que se van a desarrollar a lo largo de este manual son aplicables en la escala intermedia de los reactores y se corresponde a la escala temporal de los segundos o minutos. Para ello es importante definir dos conceptos clave: i) el *volumen de control* que define la frontera del sistema a partir de la cual estableceremos los balances de materia y energía; y ii) la *velocidad de*

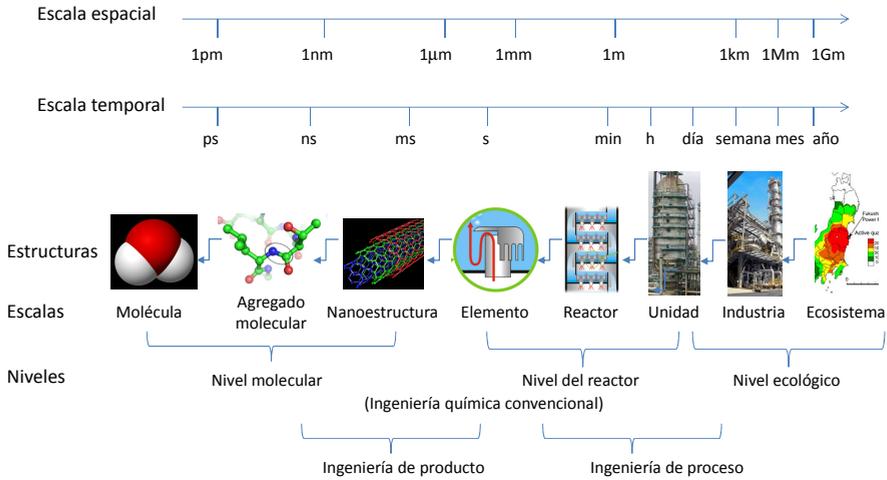


Figura 1.2: jerarquía de los diferentes niveles espacio-temporales que permiten describir los procesos químicos. En función de la escala considerada podemos distinguir entre Ingeniería de Materiales o Ingeniería de Procesos. (Fuente de imágenes en www.wikipedia.org)

reacción que nos indica la tasa de cambios de una sustancia en el interior de nuestro sistema debido a reacciones químicas.

Volumen de Control

Se puede definir el volumen de control como aquella región del espacio delimitada por una superficie, real o ficticia, a través de la cual hay una transferencia de materia y energía. Una vez definida la superficie y volumen de control es posible considerar las ecuaciones de conservación de masa a través de la misma (ver Fig. 1.3).

Sea F_{j0} y F_j las velocidades de entrada y salida del componente j expresado, por ejemplo, en mol/s . Por otra parte, sea r_j la tasa o razón de cambio (aparición o desaparición) de componente j en el interior del volumen de control debido a reacciones químicas. Esta cantidad puede tener distintos valores en el interior del volumen de control o bien puede estar distribuido de forma uniforme. La acumulación de la sustancia j en el interior del volumen de control, es decir la cantidad de moles que de forma neta y por unidad de tiempo se quedan o salen del sistema, vendrá dada por la expresión:

$$F_{j0} + \int_V r_j dV - F_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (1.1)$$

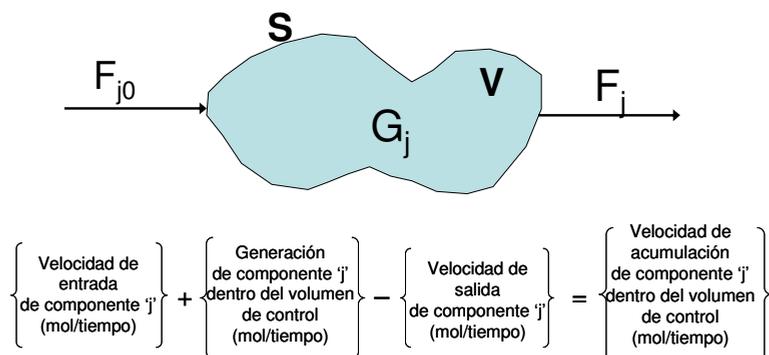


Figura 1.3: diagrama de la superficie y volumen de control de un sistema. Las ecuaciones de conservación de materia establecen la cantidad de materia que entra, sale y se transforma en el interior del volumen de control.

En el caso particular de considerar un reactor de mezcla completa que opera por lotes (*batch*) donde el volumen del reactor V es constante y la concentración es la misma en cualquier posición del reactor, la ecuación anterior se reduce a:

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{dC_j}{dt} \quad (1.2)$$

En algunos textos de Cinética Química se identifica la ecuación diferencial (1.2) con la definición de velocidad de reacción. Sin embargo, este es un caso particular que no se puede generalizar. Es por ello necesario definir el concepto de velocidad de reacción que sea válido para cualquier tipo de reactor químico, tanto si opera de forma estacionaria como de forma dinámica, o que la reacción química tenga lugar tanto en medio homogéneo como heterogéneo.

Velocidad de Reacción y Ecuación de Velocidad

Identificar la velocidad de reacción con una ecuación diferencial es, por lo tanto, un concepto erróneo y obedece fundamentalmente a que en la mayoría de estudios cinéticos llevados a cabo en el laboratorio se realizan en reactores tipo *batch* y por tanto es aplicable la ecuación (1.2). Las definiciones que vienen a continuación son meramente formales e intentan ser de aplicación general.

- **Velocidad de Reacción Química:** por velocidad de reacción química, r_j , se entiende el número de moles de la especie j -ésima que reaccionan (apareciendo o desapareciendo) por unidad de tiempo y por magnitud estratégica (extensiva).

Tabla 1.1: definiciones equivalentes de Velocidad de Reacción en función de la magnitud extensiva de interés (estratégica) para cada tipo particular de reactor químico.

<i>Velocidad</i>	<i>Definición</i>
$r_j = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_j}{dt} \right)$	V: volumen de fluido (sistemas homogéneos)
$r'_j = \frac{1}{W} \left(\frac{dN_j}{dt} \right)$	W: masa de sólido (sistemas bifásicos S-F)
$r''_j = \frac{1}{S} \left(\frac{dN_j}{dt} \right)$	S: superficie de interfase (sistemas bifásicos S-F, F-F)
$r'''_j = \frac{1}{V_p} \left(\frac{dN_j}{dt} \right)$	V_p : volumen de partículas (sistemas bifásicos S-F)
$r''''_j = \frac{1}{V_R} \left(\frac{dN_j}{dt} \right)$	V_R : volumen de reactor

- **Ecuación de Velocidad:** la ecuación de velocidad es una *expresión algebraica* que sólo es función de la naturaleza de las sustancias (reactivos/productos) que intervienen en la reacción y de las condiciones físico-químicas particulares en las que se desarrolla la reacción (concentraciones, temperatura, presión, tipo de catalizadores, etc).

La primera de las definiciones que hace referencia a la velocidad de reacción resulta especialmente útil para sistemas heterogéneos o en los que el volumen de control no resulta fácil de identificar. Es importante señalar que la velocidad de reacción se define en términos de número de moles N_j y no en términos de concentraciones como podría derivarse de la ec. (1.2). Con esta definición es posible escribir las expresiones para velocidad de reacción recogidas en la Tabla 1.1 que, si bien conceptualmente son equivalentes, son diferentes en términos de magnitud.

Por otro lado, la segunda de las definiciones hace referencia a la ecuación de velocidad de reacción química y es destacable que en este caso sí se hace en términos de concentraciones. Además, nos señala que la ecuación de velocidad es una expresión algebraica¹ por lo que debe expresarse únicamente en términos de concentraciones y de constantes o coeficientes que dependen de las condiciones en las que se realiza la reacción.

De forma general supongamos una reacción química arbitraria como:



donde a , b , d , etc. son los coeficientes estequiométricos de cada una de las sustancias que indican las cantidades relativas de cada sustancia que intervienen en una reacción. Experimentalmente se ha observado que la ecuación de velocidad

¹Ver definición equivalente en IUPAC GoldBook <http://goldbook.iupac.org/R05141.html>

para una gran cantidad de reacciones químicas en un intervalo de concentraciones y temperaturas limitado obedecen a una expresión del tipo:

$$(\pm)r_j = k(T) \prod_{j=0}^s C_j^{\alpha_j} \quad (1.3)$$

donde el signo \pm indica si la ecuación se refiere a la desaparición ($-$) de los reactivos o a la aparición ($+$) de los productos. Para nuestro caso particular se puede escribir como:

$$-r_j = k(T) \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_D^\delta \cdots \quad (1.4)$$

donde el exponente de cada concentración se conoce como el *orden parcial* del componente al que se refiere la reacción. Así α , β y δ son los órdenes parciales de las sustancias A, B y D respectivamente. El *orden global*, n , de la reacción corresponde a la suma de los órdenes parciales de cada sustancia $n = \alpha + \beta + \delta$. Tanto los órdenes parciales como los globales pueden ser números reales, no necesariamente enteros y su determinación es uno de los objetivos de la Cinética Química. Es importante señalar que no existe relación entre los coeficientes estequiométricos, por lo general números enteros o racionales, con los órdenes de reacción, que pueden ser enteros, racionales o reales. Lo que sí se ha podido comprobar es que los órdenes suelen ser números pequeños, próximos a la unidad y siempre inferiores a 3.0. Las relaciones estequiométricas de una reacción no permiten predecir los órdenes parciales de cada una de las especies que intervienen en la reacción, ni su mecanismo, ni la ecuación de velocidad que la representa.

Es importante distinguir aquí entre dos conceptos clave: la *velocidad de reacción*, r , y la *velocidad de reacción específica*, r_j . La primera de las definiciones, r , hace referencia a una reacción química en concreto, por ejemplo es posible definir una velocidad para la reacción y al mismo tiempo definir la velocidad específica, r_j , con la cual desaparece un reactivo o aparece un producto. Así para la reacción anterior podemos definir:

$$r_A = \frac{dN_A}{dt} \quad ; \quad r_B = \frac{dN_B}{dt} \quad ; \quad r_D = \frac{dN_D}{dt} \quad \cdots$$

La relación entre r y r_j se deriva de la estequiometría de la reacción. Consideremos el reactivo A y el producto E de la reacción 1.2. El número de moles de A reaccionados serán los que inicialmente teníamos menos los presentes en el instante t , es decir, $N_{AR} = N_{A0} - N_A$, mientras que los moles de E reaccionados corresponderá a los presentes en el instante t menos los inicialmente presentes en el medio

de reacción, $N_{ER} = N_E - N_{E0}$. Por la relación estequiométrica de la reacción se cumple que:

$$\frac{a}{e} = \frac{N_{AR}}{N_{ER}} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_E - N_{E0}}$$

Reordenando la ecuación y derivando respecto el tiempo se obtiene:

$$\frac{-1}{a} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{e} \cdot \frac{dN_E}{dt}$$

La expresión de la izquierda y de la derecha tienen la misma magnitud y unidades que una velocidad de reacción. Extendiendo el razonamiento anterior a todas las especies de la reacción se llega a:

$$\frac{-1}{a} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{-1}{b} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dN_D}{dt} = \frac{1}{e} \cdot \frac{dN_E}{dt}$$

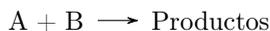
Los términos diferenciales indican la velocidad a la cual desaparece, $dN_j < 0$, o aparece, $dN_j > 0$, una determinada especie por unidad de tiempo. La presencia de los coeficientes estequiométricos permite definir la *velocidad de reacción* como una magnitud exclusiva de una reacción química particular:

$$r = \frac{1}{\nu_j} \cdot r_j \quad (1.5)$$

siendo ν_j el coeficiente estequiométrico de la especie i -ésima que será negativo para todos los reactivos y positivo para todos los productos.

La Cinética Química es un área de conocimiento eminentemente empírica y por tanto se nutre y desarrolla a partir de resultados experimentales. Muchas de las hipótesis y simplificaciones que se van a hacer a lo largo de este curso están justificadas única y exclusivamente a partir de evidencias experimentales y no a partir de argumentos teóricos. Hechas estas hipótesis, se derivan las expresiones de velocidad pertinentes, y se comprueba experimentalmente su validez. En el caso de que las ecuaciones de velocidad reproduzcan las observaciones experimentales, se dan por válidas las hipótesis y simplificaciones realizadas.

No existe justificación teórica que soporte la expresión (1.3) pero es posible hacer hipótesis a partir de reacciones químicas más sencillas que la general indicada más arriba. Supongamos que tenemos dos sustancias A y B que reaccionan de forma irreversible:



Si consideramos que las sustancias A y B reaccionan cuando dos moléculas de ambas sustancias colisionan con la suficiente energía, parece lógico pensar que incrementando la concentración de ambas sustancias (número de moléculas por unidad de volumen), se incrementará el número de colisiones y por tanto, la velocidad de reacción observada. La hipótesis más sencilla que por lo tanto se puede hacer es que la velocidad de desaparición de A ó B vendrá dada por:

$$-r_A = k C_A C_B$$

Posteriormente debo comprobar si esta dependencia funcional se observa experimentalmente, y si es así, puedo suponer que las sustancias A y B reaccionan *como si* sus moléculas colisionaran una contra la otra. Esta hipótesis inicial tan sencilla permite desarrollar lo que se conoce como la *cinética formal* que permite obtener ecuaciones de velocidad de reacción a partir de hipótesis sobre los posibles mecanismos de reacción de las especies que intervienen.

1.3 Otras Definiciones Útiles

En Cinética Química se hace uso de una serie de conceptos que pueden aparecer a lo largo de este manual y que vale la pena tener definidos. Son definiciones que deben considerarse con cierta flexibilidad y sirven para proporcionar un lenguaje común que permita plantear problemas y soluciones en el ámbito de la cinética².

- **Reacción Elemental:** reacción que está estequiométricamente balanceada y que describe los eventos que tienen lugar a nivel molecular. Nos indica qué moléculas interactúan directamente sin la existencia de productos intermedios. No siempre son accesibles experimentalmente por lo que en algunos casos se considera como una hipótesis.
- **Molecularidad:** número de entidades moleculares reactantes que intervienen en una reacción elemental. Lo habitual es que la molecularidad sea 2, la 3 es muy improbable, y la molecularidad 4 no existe; es imposible que coincidan 4 especies distintas en una misma región del espacio para que puedan reaccionar.
- **Mecanismo de Reacción o Modelo Cinético:** secuencia de reacciones elementales a partir de las cuales es posible derivar una ecuación de velocidad

²Un listado más exhaustivo de términos usados en cinética química puede encontrarse en <http://iupac.org/publications/pac/68/1/0149/>

de reacción global coherente con las observaciones experimentales. Diferentes mecanismos pueden dar cuenta de las mismas observaciones. La contribución de todas las etapas elementales da lugar a una reacción química global cuyos coeficientes estequiométricos dependerán del mecanismo de reacción.

- **Coefficiente Cinético o Constante de Velocidad:** es el término de proporcionalidad que multiplica a las concentraciones en las ecuaciones de velocidad (ver ec.(1.3)). La distinción entre *Constante* o *Coefficiente* es una cuestión de apreciación. Por lo general se suele reservar el término *Constante* cuando se está considerando una reacción elemental y el término *Coefficiente* cuando se habla en un contexto más empírico donde los coeficientes cinéticos pueden depender de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción. Desde un punto de vista matemático, siempre se hablará de constantes cuando dichos coeficientes no se vean afectados por la integración de su ecuación diferencial.
- **Reactivo Limitante:** en un experimento cinético el reactivo limitante es aquel que es estequiométricamente más escaso. Será el reactivo que se agotará completamente en el caso de reacciones irreversibles o alcanzará su concentración de equilibrio en el caso de reacciones reversibles. Formalmente se puede definir como:

$$\min \left\{ \frac{N_{A0}}{a}, \frac{N_{B0}}{b}, \dots, \frac{N_{j0}}{\nu_j} \right\}$$

donde N_{j0} es el número de moles inicial del componente j -ésimo y ν_j es el coeficiente estequiométrico en la reacción. La expresión anterior es válida sólo para los reactivos.

- **Avance de Reacción, ξ :** es una magnitud extensiva que indica el progreso de una reacción química. El avance de reacción se define *para cada reacción* de un sistema que tenga una estequiometría bien definida e invariable con el tiempo. Por definición, viene dada por la expresión:

$$d\xi = \frac{dN_j}{\nu_j} \quad (1.6)$$

Para una reacción general del tipo:



el avance de reacción depende de cómo se escriba la reacción pero es independiente de qué entidad se utilice para su determinación:

$$\xi = \frac{\Delta N_D}{d} = \frac{\Delta N_E}{e} = -\frac{\Delta N_A}{a} = -\frac{\Delta N_B}{b} = \dots$$

Esta magnitud es especialmente útil cuando una misma especie interviene en más de una reacción química. También es utilizada con frecuencia en la termodinámica química.

- **Conversión**, X_j : es una magnitud adimensional que se define en base al reactivo limitante. Si j es el reactivo limitante, la conversión de la reacción en la que participa vendrá dada por:

$$X_j = \frac{N_{j0} - N_j}{N_{j0}} \quad (1.7)$$

Es decir, la conversión es la razón entre los moles que han reaccionado y los moles iniciales. Para una reacción irreversible se cumplirá que $0 \leq X_j \leq 1$. Cuando el volumen del medio de reacción permanece contante, la conversión puede expresarse en términos de concentraciones:

$$X_j = \frac{C_{j0} - C_j}{C_{j0}} \quad (1.8)$$

La determinación de las concentraciones puede realizarse mediante técnicas experimentales donde, por lo general, la magnitud física medida (absorbancia, conductividad, intensidad de fluorescencia, etc.) es directamente proporcional a la concentración de las especies presentes. Supongamos que $Y(t)$ es la magnitud física en cuestión, pudiéndose escribir como:

$$Y(t) = y_0 + \sum y_i \cdot C_i(t)$$

donde los términos y_i son las magnitudes físicas específicas de cada sustancia química. Haciendo uso de las ecs. (1.6) y (1.8), es posible demostrar que la conversión del reactivo limitante para una **reacción irreversible** vendrá dada por:

$$X_A(t) = \frac{Y(t) - Y_0}{Y_\infty - Y_0}$$

donde Y_0 es la magnitud física medida en $t = 0$ y Y_∞ la misma magnitud medida a $t \rightarrow \infty$. De forma similar, es posible obtener una expresión para las reacciones reversibles de la forma:

$$X_A(t) = \frac{Y(t) - Y_0}{Y_\infty - Y_0} \cdot X_{Ae}$$

donde X_{Ae} es la conversión máxima de la reacción alcanzado el equilibrio químico. Una discusión más detallada de la relación entre $X_A(t)$ e $Y(t)$ puede encontrarse en la Sección 4.1.

Capítulo 2

Análisis de Reacciones Elementales

2.1 Introducción

Las ecuaciones de velocidad de reacción pueden derivarse a partir de un mecanismo o modelo cinético de reacción como una combinación de las velocidades de las etapas elementales. Para estas etapas, la ecuación estequiométrica reproduce la molecularidad del proceso y puede derivarse de ella. Puesto que la molecularidad, por su definición, es un número entero que se espera inferior a 3, la ecuación de velocidad para una **etapa elemental** será una expresión del tipo:

$$r_i = k(T) \prod_{i=0}^s C_i^{\alpha_i} \quad (2.1)$$

donde α_i es el orden de reacción para la sustancia *i-ésima* que coincidirá con su coeficiente estequiométrico. Esta es una situación particular que se puede extender *a priori* a cualquier reacción de la forma:

$$r_i = k(T) \prod_{i=0}^s C_i^{m_i} \quad (2.2)$$

La resolución de las ecuaciones de velocidad para órdenes n_i conocidos resulta de utilidad para:

1. Validar experimentalmente una hipótesis hecha sobre el orden de reacción de una sustancia.

2. Determinar experimentalmente los coeficientes cinéticos una vez confirmada la hipótesis sobre n_j .
3. Diseñar procedimientos experimentales que simplifiquen la deducción de la ecuación global de velocidad (2.1), p. ej., realización de experimentos cinéticos en condiciones de pseudoprimer orden.

Para disponer de una ecuación de velocidad que resulte útil desde la perspectiva de la Ingeniería Química, como mínimo es necesario determinar experimentalmente todos los coeficientes y parámetros que definen la ec. (2.2), es decir: i) los órdenes de reacción individuales y globales, n_i ; ii) los coeficientes cinéticos dependientes del orden global de la reacción, $k(T)$; y iii) la dependencia de estos coeficientes cinéticos con la temperatura de reacción a través de la *energía de activación*, E_a , y su *factor pre-exponencial*, k_0 . La ec. (2.2) es sencilla desde un punto de vista matemático y tiene la ventaja de permitir la predicción de las velocidades de reacción en un rango relativamente amplio de condiciones de operación (temperaturas, concentraciones, etc.). Este tipo de ecuaciones serán válidas en un rango más o menos amplio de variables de operación ya que la práctica totalidad de las reacciones químicas tienen lugar a través de un *mecanismo de reacción*. Una consecuencia de la existencia de estos mecanismos es que los parámetros de la ec. (2.2) parecen depender de las variables de operación. Bajo estas circunstancias, no sólo será necesario establecer los valores de n_i , E_a y k_0 en función de las concentraciones de las diferentes especies químicas, sino para todas las reacciones individuales.

En esta Sección se describirán en primer lugar, los diferentes métodos existentes para establecer los órdenes de reacción. A continuación y sabiendo el orden de reacción, se describirá cómo se calculan los coeficientes cinéticos $k(T)$ a temperatura constante. Tras analizar las observaciones experimentales relativas al efecto de la temperatura en las velocidades de reacción, se finalizará con una breve descripción de la *Teoría de Colisiones* y del *Estado de Transición* que permita asignarle significado físico a las constantes cinéticas.

2.2 Determinación de Órdenes de Reacción

En todo experimento cinético se aborda la determinación de, al menos, tres magnitudes para la completa caracterización de la reacción: i) el orden de reacción; ii) el coeficiente cinético y iii) la energía de activación. En esta Sección se muestran algunas técnicas que permiten la estimación de los órdenes de reacción, ya que una vez determinado es posible calcular el coeficiente cinético y determinar la energía de activación analizando el efecto de la temperatura sobre dicho coeficiente. Para la determinación del orden de reacción es posible seguir alguna de las metodologías siguientes:

1. Integración de las ecuaciones de velocidad haciendo una hipótesis sobre el orden de reacción.
2. Determinación a partir de la velocidad de reacción.
3. Determinación de los tiempos de semi-reacción
4. Determinación de razones de tiempos de reacción fraccional.

Todas las metodologías presentan ventajas e inconvenientes y en algunos casos pueden ser complementarios. En función del diseño de los experimentos, podremos seleccionar uno u otro, por lo que veremos aquí el fundamento de cada uno de ellos.

Integración de las ecuaciones de velocidad

El procedimiento es básicamente el realizado en la Sección 2.3. A partir de una ecuación algebraica de velocidad general como la (2.13) se hacen distintas hipótesis sobre el orden de la reacción y se comprueba si los resultados experimentales confirman dicha hipótesis. El procedimiento es sencillo pero es un método de prueba-error que puede resultar largo y poco preciso. Por ejemplo, puede dar lugar a la estimación de órdenes de reacción no enteros cuando realmente el sistema puede poseer una ecuación de velocidad más compleja que la (2.13). Sin embargo, dada la sencillez de las expresiones que se derivan de órdenes como 0, 1 y 2, suele utilizarse esta metodología casi de forma sistemática en todos los experimentos cinéticos. Caso de que los datos satisfagan una determinada hipótesis, los resultados pueden contrastarse con las demás metodologías para la determinación del orden.

Determinación del orden a partir de las velocidades de reacción

Vamos a suponer que para una reacción química dada es posible determinar su velocidad de reacción instantánea, $r_i(t)$, magnitud que no siempre será accesible o fácil de determinar empíricamente. A partir de la definición de velocidad de reacción (2.1), el orden parcial de reacción de la especie i -ésima se determina representando $\ln(r_i)$ vs. $\ln(C_i)$. Si en el intervalo que dura el experimento dicha representación proporciona una línea recta, el orden de reacción será igual a la pendiente de la misma. Llamaremos a este valor n_t porque ha sido determinado a partir de la evolución temporal de r_i .

Considerando de nuevo la ec. (2.1) para conversiones inferiores al 10 % es posible evaluar la *velocidad inicial de reacción* como:

$$r_{i0} = k \cdot C_{i0}^{n_c}$$

donde el coeficiente cinético k incluye todas las concentraciones del resto de especies que intervienen en la reacción excepto la especie i . Una representación de $\ln(r_{i0})$ vs. $\ln(C_{i0})$ proporciona una recta de pendiente n_c . Teóricamente debe cumplirse que $n_t = n_c$ pero este extremo no siempre se verifica experimentalmente. La ventaja de trabajar con velocidades de reacción iniciales es la ausencia de los efectos que pueden inducir los productos de reacción en su progresión. Así, si se considera la Fig. 2.1 se puede deducir que

- Si $n_t > n_c$ la velocidad de reacción inicialmente es elevada y a medida que esta avance se producirá una ralentización de la misma; en tales circunstancias nos encontraremos ante un fenómeno de inhibición.
- Si $n_t < n_c$ la velocidad de reacción inicialmente será baja y a medida que progrese la misma, se irá incrementando; en tales circunstancias nos encontraremos ante un fenómeno de activación.

En la Fig. 2.1 se recogen estas observaciones. La pendiente de las rectas en la parte derecha de la gráfica corresponde a los valores evaluados cuando $C_A \rightarrow C_{A0}$ y por tanto a n_c . A medida que transcurre la reacción, el reactivo A se va agotando y la pendiente de las rectas en la parte izquierda de la gráfica corresponde a n_t . Se recogen ambas situaciones de inhibición y activación señaladas anteriormente.

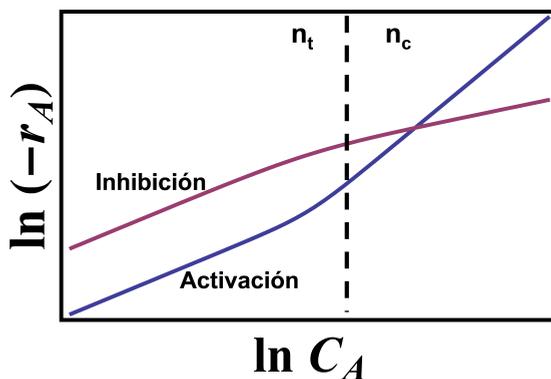


Figura 2.1: evaluación del orden de reacción a partir de las velocidades iniciales y las de reacción. Una modificación de las pendientes a lo largo del curso de la reacción es indicativo de la posible existencia de un mecanismo complejo de reacción. Se recogen las situaciones que corresponden a una inhibición y una activación de las velocidades de reacción.

Para seguir leyendo haga click aquí