

300618

11  
24

UNIVERSIDAD LA SALLE

---



ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

SISTEMA DE COMPUTO PARA EL ANALISIS DE  
CINETICAS QUIMICAS

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
OSCAR GARCIA MACIAS

DIRECTOR DE TESIS:  
M.C. JOSE LUIS GONZALEZ DIAZ

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo de tesis es la generacion de un programa de cómputo (software) que permita el análisis de cinéticas químicas sencillas, de manera tal que pueda ser utilizado por alumnos del área química de nivel licenciatura en trabajos académicos y/o de investigación, como un soporte al trabajo matemático de análisis de datos experimentales.

## INDICE

Objetivos .....	I
Indice .....	II
Capítulo 1 : GENERALIDADES	
1.1 Introducción .....	1
1.2 Termodinámica de la cinética .....	2
1.2.1 Entalpía, Entropía, Energía Libre .....	2
1.2.2 Equilibrio .....	4
Capítulo 2 : CINETICA QUIMICA	
2.1 Introducción .....	7
2.2 Tipos de reacciones .....	10
2.3 Factor dependiente de la Temperatura .....	14
2.4 Factor dependiente de la Concentración .....	20
2.4.1 Reacciones simples y múltiples .....	21
2.4.2 Reacciones elementales y no elementales .....	27
2.5 Modelos cinéticos para reacciones elementales .....	28
2.6 Modelos cinéticos para reacciones no elementales ..	28
2.7 Investigación del mecanismo y ecuación cinética ...	31
2.7.1 Modelos cinéticos .....	32
2.7.2 Ecuación cinética .....	33
2.7.3 Precisión de las medidas cinéticas .....	35
2.8 Interpretación de datos para un reactor intermitente .....	39
Capítulo 3 : ANALISIS NUMERICO	
3.1 Introducción .....	40

3.1.1 Tipos de error .....	41
3.2 Soluciones a modelos integrales .....	43
3.2.1 Integrales analíticas .....	47
3.2.2 Integrales numéricas .....	47
3.3 Soluciones a ecuaciones diferenciales .....	48
3.3.1 Ecuaciones diferenciales analíticas .....	49
3.3.2 Ecuaciones diferenciales numéricas .....	49
3.3.3 Sistemas de ecuaciones diferenciales .....	51

#### Capitulo 4 : PROGRAMA DE COMPUTO

4.1 Introducción .....	53
4.2 Ecuación de Arrhenius: variación de la rapidez de reacción con la temperatura .....	54
4.3 Variación de la rapidez de reacción con la concentración: reacción irreversible con una especie química .....	58
4.4 Variación de la rapidez de reacción con la concentración: reacción irreversible con una especie química .....	62
4.5 Variación de la rapidez de reacción con la concentración: reacción irreversible con dos especies químicas, estequiometría 1:1 .....	67
4.6 Variación de la rapidez de reacción con la concentración: reacción irreversible con dos especies químicas, estequiometría a:b .....	72
4.7 Variación de la rapidez de reacción con la concentración: reacción reversible con una especie química .....	76
4.8 Variación de la rapidez de reacción con la concentración: reacción reversible con dos especies químicas .....	80

Programa de cómputo

Conclusiones

Bibliografía

## CAPITULO 1 GENERALIDADES

### 1.1 INTRODUCCION:

En su sentido original y restringido la termodinámica trata de las limitaciones impuestas a la transformación del calor o la energía interna en trabajo útil. En un sentido más general, la termodinámica trata de ... "el estudio de las consecuencias macroscópicas de las innumerables coordenadas atómicas, que en virtud del promedio estadístico, no aparecen explícitamente en la descripción macroscópica de un sistema dado."(5)

Los principios termodinámicos se han extendido al cálculo y a la predicción de las propiedades de una sustancia relacionadas con la energía así como a las condiciones de equilibrio de los procesos físicos o químicos. A partir de estos principios las propiedades relacionadas con la energía pueden establecerse con un mínimo de datos experimentales.

La fuerza directriz que impulsa un proceso espontáneo hacia un estado de equilibrio es su potencial termodinámico. Sin embargo, la rapidez con la que se alcanza el estado de equilibrio no sólo depende de la fuerza directriz, sino también de un factor de resistencia. Los principios termodinámicos por sí mismos no permiten la determinación de estas resistencias o constantes de la rapidez.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la terminología termodinámica un sistema es una cantidad de materia (formada por una o varias sustancias) considerada separadamente del resto del universo para su estudio, y un proceso es el conjunto de cambios que tienen lugar en el sistema. Un sistema aislado es aquel que no tiene intercambio de materia y energía con los alrededores; cerrado cuando sólo existe intercambio de energía a través de su frontera, y abierto cuando tienen lugar intercambios de materia y energía. En un sistema de varias fases cada una de ellas constituye un sistema abierto, puesto que la materia tiene la libertad de entrar o salir, aunque el sistema globalmente pueda ser cerrado o aislado. (13)

## 1.2 TERMODINAMICA DE LA CINETICA

### 1.2.1 ENTALPIA, ENTROPIA, ENERGIA LIBRE

La entalpia de una reacción química es el cambio en el potencial termodinámico de las especies químicas que se denominan "reactivos" a las denominadas "productos", originadas éstas últimas por las primeros. Una reacción química se denomina endotérmica cuando la entalpia de los productos es mayor que la de los reactivos, de tal manera que la reacción absorbe calor de los alrededores, y exotérmica cuando la reacción libera calor a los alrededores, de tal manera que los productos tienen menor entalpia a la de sus reactivos.

Originalmente se pensaba que las reacciones que ocurrían en la naturaleza eran de carácter exotérmico, pues la mayoría de las reacciones observadas cumplen con ese

criterio; sin embargo, dado que tanto reacciones exotérmicas y endotérmicas son espontáneas, el criterio de espontaneidad de una reacción, o el parámetro que determina si una reacción química se lleva a cabo, hubo de ser modificado.

Para que un proceso pueda llevarse a cabo es necesario que sea un proceso en el cual se cumplan los criterios termodinámicos de espontaneidad, que son la maximización de la entropía y la minimización de la energía libre de Gibbs.

El concepto físico de la entropía puede expresarse del modo siguiente: la entropía es una propiedad intrínseca de la materia caracterizada porque su valor se incrementa al crecer la ineficiencia de la energía total del sistema.(21)

Dicho en otras palabras, la entropía es una propiedad extensiva (esto es, su valor depende de la cantidad de materia) que acompaña a un cambio en las propiedades de un sistema (es una variable de proceso) de tal manera que la energía disponible se ve reducida.

En los procesos llamados ideales, la transformación cíclica de un proceso da un cambio en entropía nula; pero en un proceso real (como lo son la mayor parte de los procesos), la entropía de los procesos cíclicos es positiva.

En términos estadísticos, la entropía se caracteriza por el estado en el cual los parámetros atómicos alcanzan la configuración más probable a nivel microscópico. Las demostraciones proporcionadas por la termodinámica



estadística verifican las predicciones de la termodinámica tradicional.

Un potencial termodinámico más útil en el estudio de la espontaneidad de las reacciones químicas lo constituye la energía libre de Gibbs, puesto que está relacionada con la cantidad de energía útil o disponible de una reacción. La energía libre de Gibbs es una función monótonamente decreciente, de tal manera que los procesos son espontáneos cuando la energía libre tiende a un mínimo.

El criterio de maximización de la entropía ayuda a explicar el de minimización de energía libre, puesto que se define a la energía libre de Gibbs como

$$dG = P dV - T dS$$

como el término  $P dV$  es muy pequeño en comparación con el término de  $T dS$  (es la comparación entre el trabajo y el calor en la reacción), un incremento en entropía obliga a una disminución en la energía libre de Gibbs, con lo cual se cumplen ambos criterios de espontaneidad.

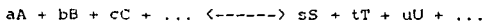
### 1.2.2 EQUILIBRIO

Las reacciones químicas espontáneas tienden a alcanzar un grado de reacción; esto es, transcurren tanto en sentido directo (de reactivos a productos), como al sentido inverso (de productos a reactivos). Algunas reacciones químicas presentan una gran tendencia a la reacción en un sentido y

no en el contrario, pero la gran mayoría de las reacciones presentan ambos sentidos.

Sin embargo, las reacciones no transcurren de manera caótica, sino que llega un momento en el que, macroscópicamente, la reacción parece haberse detenido: no se observan cambios en la cantidad de productos (o reactivos) en el tiempo. En este momento, se dice que la reacción ha alcanzado el equilibrio, pues la velocidad con la cual los reactivos forman productos se ha igualado a la velocidad con la cual los productos forman reactivos: esto se denomina "equilibrio dinámico", puesto que en ningún momento se detiene la tendencia de las especies químicas para reaccionar; sólo se ha igualado la velocidad con la cual transcurren las reacciones.

El equilibrio químico relaciona, pues, el grado de avance de una reacción, y cada reacción química presenta un equilibrio a una determinada condición de temperatura, presión y composición. Este equilibrio se relaciona con las especies involucradas en la reacción de la siguiente manera:



$$K = \frac{[S]^s [T]^t [U]^u \dots}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots}$$

donde  $[I]^i$  es la actividad de la especie "I", elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico "i", y K representa la constante de equilibrio de la reacción a una temperatura dada.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

La constante de equilibrio puede hallarse a partir de los datos de energía libre de una reacción, mediante la fórmula:

$$- G_r = R \cdot T \cdot \ln [ K ]$$

## CAPITULO 2

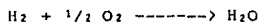
### CINETICA QUIMICA

#### 2.1 INTRODUCCION

En el capítulo anterior se estableció el hecho de que una reacción química ocurre cuando se cumplen los criterios termodinámicos de espontaneidad, que son: maximización de la entropía, y minimización de la energía libre de Gibbs.

Sin embargo, aún cuando la termodinámica puede establecer sin lugar a dudas la espontaneidad de una reacción, no puede proveer de datos acerca de la velocidad con la cual esa reacción se efectuará.

Por ejemplo, la reacción de combustión del hidrógeno



es una reacción espontánea; sin embargo, puede ser tan rápida la reacción que provoque una explosión. La reacción de transformación del carbono (diamante) a carbono (grafito) también es una reacción espontánea, pero cuya duración sobrepasa con facilidad varios cientos de años.(3)

Es por ello que la cinética estudia y completa la información proporcionada por la termodinámica, al ofrecer respuesta a la rapidez con la cual una reacción química se efectúa. Es de vital importancia para un ingeniero el conocer la rapidez con la cual se desarrolla una reacción, pues de ello depende el diseño del reactor (que es el corazón de cualquier planta), y, en última (o primera) instancia, la viabilidad de un proyecto.

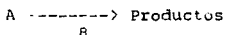
Una reacción química es un proceso en el cual unas sustancias se transforman en otras diferentes, mediante procesos de transferencia de electrones. Se deben de excluir de esta definición a las reacciones nucleares de fisión, fusión y desintegraciones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , puesto que éstas se estudian en otras ramas de las ciencias físicas, y las energías que se ven involucradas son de varios órdenes de magnitud mayores a las de la química clásica.

Una reacción química se representa de la siguiente manera:



donde A,B,C, ... son las especies químicas denominadas reactivos, y ..., X, Y, Z son las especies químicas llamadas productos; los valores de a, b, c, ..., x, y, z, son denominados los coeficientes estequiométricos de las especies químicas. La estequiometría de la reacción es una aplicación del principio de conservación de masa, por lo cual los valores de los diferentes coeficientes deben de cumplir este principio, a saber: no se genera ni se destruye materia. Una reacción se considera balanceada cuando los valores de los coeficientes estequiométricos iguala el número de átomos de una especie química en reactivos y productos.

Se define la molecularidad de una reacción como la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos; en una reacción irreversible de descomposición:



B

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

la molecularidad de esta reacción vale 1; en una reacción de síntesis del tipo



el valor de la molecularidad de esta reacción es de tres.(4)

Otro concepto de capital importancia en la cinética química es el concepto de rapidez de reacción, que se define utilizando magnitudes intensivas mejor que extensivas, seleccionando un componente i para definir la rapidez en función de ese componente. Si la razón de cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es  $dN_i/dt$ , entonces la rapidez de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:(12)

a) Basada en la unidad de volumen del fluido reactante:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{volumen de fluido})(\text{tiempo})}$$

b) Basada en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido-fluido.

$$r'_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})}$$

c) Basada en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r''_A = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{superficie})(\text{tiempo})}$$

d) Basada en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r''_A = \frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{vol. de solido de reactor})(\text{tiempo})}$$

e) Basada en la unidad de volumen de reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido:

$$r''_A = \frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formadas}}{(\text{volumen de reactor})(\text{tiempo})}$$

La rapidez de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$r_A = f(\text{estado del sistema})$$

La forma de esta relación funcional es independiente de la definición de rapidez de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la rapidez de reacción.

Las reacciones químicas que se estudian en cinética pueden presentar una gran diversidad en su forma o comportamiento; no existe un modelo básico que pueda ser aplicado a todas las reacciones químicas habidas. Pese a ello, se sabe que la mayoría de las reacciones químicas presentan una etapa determinante, en la cual se define en gran medida el comportamiento cinético de la reacción.

## 2.2 TIPOS DE REACCIONES

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la Ingeniería de las reacciones químicas, probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipos de fases

implicadas, en dos grandes grupos: sistemas homogéneos y heterogéneos. Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace.(12)

Cuando las sustancias reaccionan para formar productos suele resultar sencillo decidir, por su estequiometría, si la reacción es simple o múltiple, sobre todo si se conoce la estequiometría a más de una temperatura.

Una reacción es simple cuando en el transcurso de la misma se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética. Las reacciones múltiples comprenden a todas aquellas reacciones que requieren de más de una ecuación estequiométrica y, por tanto, más de una ecuación cinética para seguir las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la reacción.

Las reacciones simples son aquellas en las que uno o una serie de reactivos genera el (o los) producto:





Las reacciones múltiples pueden clasificarse en reacciones en serie y reacciones en paralelo; éstas a su vez, en reacciones en paralelo competitivas y reacciones en paralelo simultáneas.

Estos tipos de reacción no son independientes, puesto que se puede dar el caso en que se presenten simultáneamente reacciones en serie y paralelo.

Para cualquier tipo de reacción, es deseable el poder especificar una ecuación que describa el comportamiento de una reacción química en base a unas cuantas propiedades medibles. Es de esperar que el transcurso de este tipo de reacciones dependa de la composición de las sustancias (en una o varias fases), así como la temperatura y presión del sistema; éste tenderá, por tanto, a un equilibrio mecánico, térmico y químico con sus alrededores, en un tiempo comprendido entre cero e infinito.

En el estudio de cinéticas de reacciones homogéneas, es de esperarse que no influyan variables del tipo geométrico (como la forma de los recipientes), de tipo difusional, o de las características superficiales en contacto con la fase. Se puede especificar, por ello, una relación del tipo:

$$r_A = f(\text{estado del sistema})$$

$$r_A = f(\text{temperatura, presión, composición})$$

Estas variables: presión, temperatura y composición son variables independientes entre sí mientras el sistema no haya alcanzado el equilibrio; sin embargo, la

interdependencia de variables que se presenta en el equilibrio es aplicable a estos en los cuales el sistema no cambia rápidamente con el tiempo (lo que serían procesos cuasiestáticos). De esta manera, se puede plantear

$$r_A = f(\text{temperatura, composición})$$

como la ecuación general de una cinética química homogénea.

Para una reacción heterogénea, se ha de tomar en cuenta el transporte de materia entre fases (puesto que éstas presentan más de una fase), además de los efectos de temperatura y composición que se estudian en las cinéticas homogéneas. Dichas reacciones presentan la complejidad de que varían en número y tipo para diferentes sistemas; de ahí que no pueda generarse una única expresión cinética de sistemas heterogéneos. Cada uno de ellos debe de llevar su propio estudio.

Se deben de incorporar a la expresión cinética los efectos de las resistencias al transporte de masa que presenten el(los) fluido(s), la(s) interfase(s), y los efectos calóricos generados en dichas difusiones.

Un arreglo común es el de considerar por separado cada proceso, y el de considerar la suma de éstos. Si la reacción se efectúa por varios caminos paralelos, la velocidad global será mayor que la de las velocidades correspondientes a cada uno de los caminos individuales. De hecho, si los diferentes caminos paralelos son independientes entre sí, la velocidad global será simplemente la suma de todas las velocidades individuales; esto es:

$$r_{\text{global}} = \sum r_i$$

Por otra parte, si el cambio global requiere que se efectúen sucesivamente un determinado número de etapas, en el estado estacionario todas las etapas transcurrirán a la misma velocidad, o sea:

$$r_{\text{global}} = r_1 = r_2 = r_3 = \dots$$

### 2.3 FACTOR DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA

En la funcionalidad antes descrita:

$$r_A = f(\text{temperatura, composición})$$

es válido suponer que dichas funcionalidades son independientes entre sí, de tal manera que una expresión más correcta de dicha funcionalidad consiste en considerar por separado los efectos de la temperatura y la composición, de manera que la expresión se simplifica a:

$$r_A = f(\text{temperatura}) f'(\text{composición})$$

donde  $f(\text{temperatura})$  es una funcionalidad de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura, independientemente de las composiciones de la mezcla reaccionante;  $f'(\text{concentración})$  es el término que contempla los efectos de las concentraciones de las diversas especies químicas, independientemente de la temperatura del sistema.

Para la inmensa mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$f(\text{temperatura}) = k_0 e^{-E/RT}$$

en la  $k_0$  se denomina factor de frecuencia, y  $E$  es la energía de activación de la reacción. Esta ecuación ha demostrado ser válida en un amplio intervalo de temperaturas, y corresponde a una muy buena aproximación del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

Según la termodinámica, la temperatura debe de influir en la constante de equilibrio de las reacciones reversibles, como



a partir de la ecuación de Van't Hoff

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{H_r}{RT^2}$$

Como para esta reacción  $K = K_c = [R]/[A] = k_1/k_2$ , se puede escribir la ecuación de Van't Hoff en la forma:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{H_r}{RT^2}$$

Aunque no sea necesariamente cierto, el hecho de que la diferencia de las derivadas sea igual a  $H/RT^2$  sugiere la posibilidad de cada una de las derivadas pueda igualarse a un término de esta forma, o sea:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{y} \quad \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

de donde

$$E_2 - E_1 = H_r$$

Por otra parte, suponiendo los términos energéticos independientes de la temperatura pueden integrarse, cualesquiera de las expresiones anteriores para generar la ley de Arrhenius.

Según la teoría de colisión, la velocidad de un gas puede calcularse a partir de la teoría cinética de los gases. Para colisiones bimoleculares de moléculas A semejantes, resulta:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \left[ \frac{8 \pi k T}{M_A} \right]^{1/2} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \left[ \frac{8 \pi k T}{M_A} \right]^{1/2} C_A^2$$

= número de colisiones de A con A  
(segundo)(cm<sup>3</sup>)

donde:

$\sigma$  = diámetro de la molécula, cm

$M$  = (Masa molecular)/ $N$ , masa de una molécula, gr

$N$  =  $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol, número de Avogadro

$C_A$  = concentración de A, mol/litro

$n_A$  =  $NC_A/10^3$ , número de moléculas de A/cm<sup>3</sup>

$k$  =  $R/N$  =  $1.30 \times 10^{-16}$  erg/K, cte de Boltzmann

Para las colisiones bimoleculares de moléculas diferentes en una mezcla de A y B, la teoría cinética conduce a:

$$Z_{AB} = \left[ \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right]^2 n_A n_B \left[ 8 \pi k T \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right] \right]^{1/2}$$

$$= \left[ \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right]^2 \frac{N^2}{10^6} \left[ 8 \pi k T \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right] \right]^{1/2} C_A C_B$$

Si cada una de las colisiones entre moléculas reactantes da lugar a la transformación de reactivos en productos, estas expresiones dan la rapidez de reacción bimolecular. Generalmente, la velocidad real es mucho más pequeña que la predicha, lo que nos indica que solamente una pequeña fracción de todas las colisiones da lugar a una reacción. De esto se deduce que sólo conducen a reacción las colisiones más energéticas y violentas o más específicamente, aquellas colisiones cuyas energías sean superiores a una energía mínima  $E$ . De acuerdo con la ley de Maxwell de distribución de energías moleculares, la fracción de todas las colisiones bimoleculares entre moléculas cuya energía es superior al mínimo viene dada aproximadamente por:

$$e^{-E/RT}$$

siendo  $E \gg RT$ . Como se consideran solamente colisiones energéticas esta hipótesis es razonable; por consiguiente, la velocidad de reacción vendrá dada por

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B = \left[ \begin{array}{l} \text{velocidad} \\ \text{de colisión} \\ \text{moles/lit s} \end{array} \right] \left[ \begin{array}{l} \text{fracción de colisiones} \\ \text{con energía} \\ \text{mayor a } E \end{array} \right]$$

$$= Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-E/RT}$$

$$= \left[ \frac{N_A + N_B}{2} \right]^2 \frac{N}{10^3} 8 \pi k T \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right] e^{-E/RT}$$

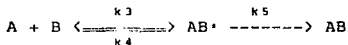
Puede encontrarse una expresión similar para colisiones bimoleculares entre moléculas análogas. Para ambas (en realidad, para todas las colisiones bimoleculares), se deduce el efecto de la temperatura sobre el coeficiente cinético, resultando:

$$k \propto T^{1/2} e^{-E/RT}$$

Una explicación más detallada de porqué los reactantes se transforman en productos viene dada por la teoría del estado de transición. Según esta teoría, los reactantes se combinan para formar productos intermedios inestables denominados complejos activados, que después se descompondrán espontáneamente dando los productos. Supone también que, en todo momento, están en equilibrio todas las concentraciones de los reactantes con las del complejo activado y que la velocidad de descomposición del complejo es la misma para todas las reacciones. Esta velocidad viene dada por  $kT/h$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann, y  $h = 6.63 \times 10^{-27}$  erg seg, la constante de Plank. Así, para la reacción elemental directa de la reacción reversible



se tiene el siguiente esquema básico:



con

$$K_c^* = k_3/k_4 = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$

y

$$k_s = \frac{kT}{h}$$

La rapidez de la reacción directa observada es, por lo tanto

$r_{AB, directa} = (\text{Conc. del complejo activado}) \cdot$   
(velocidad de descomposición del complejo activado)

$$= \frac{kT}{h} [AB^*]$$

$$= \frac{kT}{h} K_c \cdot C_A C_B$$

Expresando la constante de equilibrio del complejo activado en función de la energía libre normal:

$$G^* = H^* - T S^* = -RT \ln K_c^*$$

o bien

$$K_c^* = e^{(-G^*/RT)} = e^{(-H^*/RT + S^*/R)}$$

la velocidad será:

$$r_{AB, directa} = \frac{kT}{h} e^{(S^*/R - H^*/RT)} C_A C_B$$

Teóricamente tanto  $S^*$  como  $H^*$  varían muy poco con la temperatura. Entonces, de los tres factores que corresponden al coeficiente cinético en esta ecuación, el factor exponencial entrópico está mucho menos afectado por la temperatura que los otros dos y se puede considerar constante. Por consiguiente, para que las reacciones directa e inversa de la reacción descrita, se encuentra que

$$k_1 = T e^{(-H^*/RT)}$$

$$k_2 = T e^{(-H^*/RT)}$$

donde



$$H^*_1 - H^*_2 = H_r$$

Aunque no puede deducirse, se puede definir una relación entre el  $H^*$  con la energía de activación basada en argumentos de analogía termodinámica; así, para líquidos y sólidos:

$$E = H^* + RT$$

y para gases

$$E = H^* - (\text{molecularidad} - 1) RT$$

Con estas definiciones, la diferencia entre  $E$  y  $H^*$  es en todo caso pequeña (del orden de  $RT$ ); entonces, a partir de la teoría del estado de transición se puede predecir aproximadamente que

$$k \propto T e^{(-E/RT)}$$

#### 2.4 FACTOR DEPENDIENTE DE LA CONCENTRACION

Si bien los modelos que representan la variación de la rapidez de reacción con respecto a la variación en la temperatura son relativamente sencillos, y todos aproximados a una forma general de tipo exponencial, no ocurre lo mismo con la funcionalidad de concentración. Esta puede tomar muchas y muy diferentes formas, y la investigación de cada reacción puede conducir a un modelo diferente.

Sin embargo, los modelos básicos de concentración se plantean con base en la ecuación diferencial desarrollada a partir de la estequiometría. Para facilitar su estudio, se

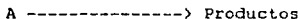
suelen dividir a las reacciones en dos categorías: simples o múltiples, y elementales o no elementales.

#### 2.4.1 REACCIONES SIMPLES Y MULTIPLES

Las reacciones se denominan simples cuando se puede representar la reacción química con una sola estequiometría y una sola ecuación cinética; tal es el caso de una reacción irreversible de la forma:



En este tipo de reacciones se presentan los modelos potenciales, en los cuales se propone el representar la ecuación cinética a partir de una interpretación de la estequiometría de reacción: suponemos que para una reacción en la que la especie A genera productos



la rapidez con la cual transcurra la reacción dependerá de la cantidad de moléculas de la especie A que estén presentes en el momento de la reacción; esta concentración de A será, por tanto, directamente proporcional a la rapidez de reacción, o sea:

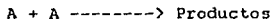
$$r_A \propto C_A$$

Y para eliminar el símbolo de proporcionalidad se multiplica el miembro derecho de la ecuación con una constante k denominada "constante de rapidez de reacción":

$$r_A = k_A C_A$$

Esta expresión diferencial se denomina de primer orden, puesto que la potencia a la cual se eleva la concentración  $C_A$  es 1; este valor se denomina orden de reacción, por lo que a este modelo se le puede denominar como de primer orden para la especie A.

Suponiendo ahora que son dos las moléculas de la especie A que deben de chocar entre si para generar el o los productos de reacción conforme a la siguiente estequiometría:



La expresión cinética debe de considerar por duplicado la existencia de la especie A en el medio reaccionante:

$$r_A = k_2 C_A^2$$

Esta expresión se denomina de segundo orden para la especie A.

La ecuación de segundo orden puede manejarse con base en dos diferentes especies reaccionantes que deben de interactuar entre si para generar productos, conforme a la reacción:

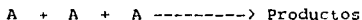


cuya expresión de velocidad de reacción sería:

$$r_A = k_2 C_A C_B$$

Esta expresión también se denomina de segundo orden, aunque debe de hacerse la aclaración de que es un segundo orden global, y se denomina de primer orden con respecto a la especie A y de primer orden con respecto a la especie B.

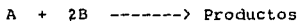
Como un caso particular, se puede considerar el caso de que sean requeridas tres moléculas de una especie A para formar productos:



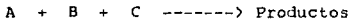
La expresión cinética contempla la interacción de las tres moléculas en una ecuación del tipo:

$$r_A = k_3 C_A^3$$

Esta reacción se denomina de tercer orden; otras reacciones de tercer orden pueden darse por la acción de dos especies, o aún de tres:



$$r_A = k_3 C_A C_B^2$$



$$r_A = k_3 C_A C_B C_C$$

De una manera general, los modelos potenciales pueden resumirse de la siguiente manera:

a) Para reacciones irreversibles en las que se presentan solo una especie reaccionante, el modelo es:

$$r_A = k_n C_A^n$$

en donde "n" es el orden de la reacción con respecto a A.

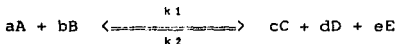
Este orden de reacción puede corresponder al coeficiente estequiométrico, en cuyo caso se dice que el orden corresponde a la molecularidad de la reacción; en caso de que el orden y la molecularidad no correspondan, el valor de "a" puede tomar valores reales, y no necesariamente enteros.

b) Para reacciones irreversibles en las que participan dos especies se escribe:

$$r_A = k C_A^a C_B^b$$

Aquí el orden de reacción es "a+b"; al igual que en el caso anterior, los valores de "a" y "b" pueden corresponder o no a los coeficientes estequiométricos respectivos, y pueden o no ser valores enteros.

c) Para reacciones reversibles simples, se debe conocer la expresión completa de la rapidez de reacción; por ejemplo, en una reacción en la que intervengan 5 especies diferentes:



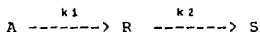
La expresión cinética contempla el hecho de que los reactivos generan productos, y los productos generan reactivos: de esta manera, se consideran las aportaciones a la rapidez de reacción la concentración de reactivos, y la disminuyen la concentración de productos; también considera

la existencia de dos constantes de rapidez de reacción diferentes,  $k_1$  y  $k_2$ , que afectan de manera diferente la rapidez de reacción:

$$r_A = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_C^c C_D^d C_E^e$$

Las reacciones múltiples son aquellas que requieren de más de una estequiometría y más de una expresión cinética para explicar la reacción completa; se pueden dividir de manera general, en dos tipos: reacciones en serie y paralelo, y éstas a su vez, en competitivas y simultáneas.

Las reacciones en serie se dan cuando existe la formación de un producto estable que, con el tiempo, sirve de reactivo a otro producto estable; la reacción que puede representar este comportamiento es:



y sus expresiones cinéticas son:

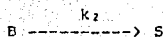
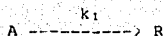
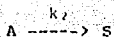
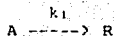
$$r_A = -k_1 C_A$$

$$r_R = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$r_S = k_2 C_R$$

En las expresiones cinéticas se expresa el comportamiento de las sustancias intermedias considerando aquellas que las forman (sus reactivos) y los productos formados.

Las reacciones múltiples se clasifican a su vez en reacciones competitivas y simultáneas:



Un ejemplo típico de la reacción competitiva es la síntesis de un compuesto orgánico de estereoquímica especial: se generan (para el caso de un doble enlace), tanto el producto cis como el trans, ambos a partir del mismo reactivo y en idénticas condiciones. La selectividad de la reacción, la cantidad de formación de un producto en preferencia al otro, también se estudia basándose en los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$ .

La otra división de las reacciones múltiples lo constituyen las reacciones simultáneas, en la cual dos o más reacciones generan sus respectivos productos: como ejemplo de ello se puede citar la presencia de contaminantes en una reacción, por lo que se generan productos no deseados.

Las expresiones cinéticas para una reacción competitiva son:

$$-r_A = -dC_A/dt = k_1 C_A$$

$$-r_B = -dC_B/dt = k_2 C_B$$

y para una reacción simultánea:

$$-r_A = -dC_A/dt = (k_1 + k_2) C_A$$

$$r_R = dC_R/dt = k_1 C_A$$

$$r_S = dC_S/dt = k_2 C_A$$

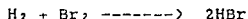
#### 2.4.2 REACCIONES ELEMENTALES Y NO ELEMENTALES

Las expresiones anteriores se clasifican, en general, en reacciones elementales, puesto que es válido el suponer que la estequiometría de la reacción proporciona la información suficiente y necesaria para dilucidar la expresión cinética correspondiente.

En este tipo de reacciones, la denominación de elemental viene dada por la característica antes mencionada; esto es, debido a que la reacción se lleva a cabo en un paso, y que a este corresponde una expresión cinética.

Existen, empero, otro tipo de reacciones químicas, cuya expresión cinética no puede ser deducida a partir de la estequiometría de reacción: tal es el caso de las reacciones no elementales, en las que la expresión cinética de la reacción ha de deducirse a partir de consideraciones de varias reacciones en serie que forman productos intermedios de cortísima duración y que, sin embargo, afectan el desarrollo de la reacción.

Se puede citar como ejemplo de éstas a la reacción de formación del ácido bromhídrico:



cuya expresión cinética viene dada por:

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]}$$

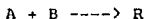
Dichas reacciones presentan la formación de compuestos llamados de transición, los cuales son especies intermedias



entre los reactivos y los productos, con mayor energía a cualquiera de estos.

## 2.5 MODELOS CINÉTICOS PARA REACCIONES ELEMENTALES

Las reacciones elementales presentan modelos cinéticos semejantes a los modelos potenciales, de forma que, en general, para una reacción química del tipo:



presenta una ecuación cinética:

$$-r_A = kC_A C_B$$

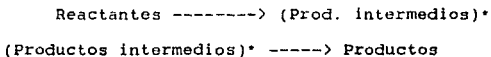
Debe de hacerse notar que no siempre se presenta una concordancia entre la molecularidad y el orden de la reacción; algunas reacciones elementales presentan ecuaciones cinéticas del tipo:

$$r = \frac{k_1 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [B]}$$

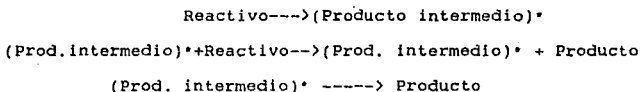
Este tipo de comportamientos se puede explicar a partir de teorías de sitios activos en las moléculas reaccionantes (sitios donde es posible que una colisión genere un producto), de consideraciones energéticas, y de principios de estabilidad de ambas especies.

## 2.6 MODELOS CINÉTICOS PARA REACCIONES NO ELEMENTALES

Los modelos cinéticos para reacciones no elementales surgen de la comprensión de un mecanismo de reacción complejo que involucra varias reacciones elementales; el modelo más común es el de considerar la formación de productos intermedios inestables:



Otro modelo de reacciones no elementales considera mecanismos de propagación en cadena que, de manera general, se pueden representar como:



Estas tres partes se denominan: de iniciación, de propagación, y de terminación; la etapa de propagación es característica del mecanismo en cadena.

Los mecanismos en cadena, por las características de las moléculas que componen las diversas etapas, se dividen en:

- radicales libres con mecanismo de reacción en cadena.
- productos intermedios moleculares, sin mecanismo en cadena (a este tipo pertenecen las reacciones enzimáticas).
- productos intermedios iónicos en reacciones catalizadas sin mecanismo en cadena.

- complejos de transición sin mecanismo en cadena.
- complejos de transición sin reacción en cadena.

En principio se supuso la existencia de radicales libres para explicar los comportamientos cinéticos sin tener un conocimiento directo de su existencia real. Sin embargo, en los últimos años, con el desarrollo de técnicas experimentales más sensibles, tales como los análisis espectroscópicos de alta resolución, la congelación de reacciones a temperaturas muy bajas, las trampas magnéticas, y otras, se ha comprobado la existencia de muchos radicales libres. Actualmente se cree que estas sustancias juegan un papel importante en muchos tipos de reacciones.

En general, las reacciones con radicales libres transcurren en fase gaseosa o a temperatura muy elevada. La mayor parte de las veces tienen lugar por un mecanismo en cadena y pueden estar muy afectadas por la radiación y por trazas de impurezas. Las impurezas pueden inhibir la reacción al consumir rápidamente los radicales libres, mientras que la radiación puede desencadenar la reacción al originar el pequeño número de radicales libres necesarios para iniciarla y mantenerla.

Las reacciones iónicas se efectúan principalmente en reacciones acuosas o en otros solventes polares. Sus velocidades dependen de la naturaleza del disolvente, y a veces están catalizadas por bases o por ácidos; también pueden efectuarse en fase gaseosa, pero en este caso solamente en condiciones energéticas extremas de alta

temperatura, por descarga eléctrica, o irradiación de rayos X (reacciones fotolizadas).

Los productos intermedios del tipo de transición se consideran inestables por encontrarse en el máximo de la curva de energía para una reacción. No hay evidencia directa de su existencia, pero su empleo explica los datos observados.

Los productos intermedios que constan de moléculas que se descomponen rápidamente, tienen existencia real y se han encontrado en muchas reacciones tanto gaseosas como líquidas.

## 2.7 INVESTIGACION DEL MECANISMO Y ECUACION CINETICA

Los mecanismos de reacción presentados pueden trabajarse a modo de tanteo y error para los datos proporcionados por la fuente experimental (laboratorio, planta piloto). Sin embargo, existen técnicas más sofisticadas para correlacionar los datos dados con un modelo en particular.

Cuanto mayor sea la información disponible sobre lo que está ocurriendo en una reacción y sobre los reactantes y como reaccionan, mayor seguridad se tiene acerca del mecanismo de reacción. En el estudio de una reacción se distinguen tres campos de investigación: la estequiometría, la cinética, y el mecanismo. En general, en

primer lugar se investiga la estequiometría, y después de conocerla suficientemente se investiga la cinética. Una vez que se disponen de ecuaciones empíricas de rapidez, se considera el mecanismo. En cualquier programa de investigación la información obtenida en uno de los campos tiene aplicación en los otros; se puede modificar el criterio de estequiometría de la reacción basándose en los datos cinéticos obtenidos, y los mecanismos estudiados pueden sugerir la forma de la ecuación cinética. Con este tipo de interrelación de los diversos factores no puede formularse un programa experimental rígido para el estudio de las reacciones.

#### 2.7.1 MODELOS CINÉTICOS

En la búsqueda del mecanismo correcto de una reacción se presentan dos problemas:

- 1°. La reacción puede transcurrir por varios mecanismos, por ejemplo, por radicales libres o por iones, con distintas rapideces relativas según las condiciones de operación.
- 2°. Los datos cinéticos experimentales pueden estar de acuerdo con más de un mecanismo.

La resolución de estos problemas es difícil y requiere un amplio conocimiento de la naturaleza química de las sustancias consideradas. Para comparar la expresión cinética prevista con la experimental se aplican las siguientes reglas:(14)

(1) Si el componente  $i$  toma parte en más de una reacción, su rapidez neta es igual a la suma de todas las velocidades de cambio de ese componente en cada una de las reacciones elementales; es decir:

$$R_{i, \text{neto}} = R_{i,1} + R_{i,2} + \dots$$

(2) Como los productos intermedios se encuentran presentes en cantidades pequeñas después de un tiempo muy corto, sus rapidezces de cambio en el sistema nunca pueden ser grandes; por tanto, pueden considerarse nulas sin error apreciable. Esto se denomina aproximación al estado estacionario. Para resolver el problema matemáticamente se requiere de una aproximación de este tipo y su justificación se encuentra en que los resultados predichos, basados en esta hipótesis coinciden, muchas veces, con los experimentales.

Las directrices empleadas en la investigación del mecanismo de una reacción pueden resumirse en 7 puntos:(10)

- a) La estequiometría puede indicar si se trata de una reacción simple o no; una estequiometría que cambie con las condiciones de reacción o con el transcurso de la misma es una prueba evidente de que se trata de reacciones múltiples.
- b) La estequiometría puede sugerir si se trata de una reacción múltiple o elemental, pues a la fecha no se ha encontrado una reacción sencilla de molecularidad mayor a tres.

c) La comparación de la ecuación estequiométrica con la expresión cinética experimental puede indicar si se trata o no de una reacción elemental.

d) Una gran diferencia en el orden de magnitud entre el factor de frecuencia de una reacción, encontrado experimentalmente, y el calculado a partir de la teoría de la colisión o de la teoría del estado de transición, puede sugerir que la reacción es no elemental, aunque no siempre.

e) Se debe de poder aplicar el principio de reversibilidad microscópica; esto es, si se elige un camino para una reacción directa, también ha de elegirse el mismo para la reacción inversa (y en esto ha de tomarse en cuenta el punto b) antes mencionado).

f) El principio de microrreversibilidad indica también que los cambios que implican ruptura de enlace, síntesis molecular o fraccionamiento, es probable que ocurran aisladamente, de modo que cada uno constituya una etapa elemental en el mecanismo.

g) Una variación de la energía de activación con la temperatura indica un cambio en la etapa controlante en la reacción.

Para predecir teóricamente una rapidez de reacción, se manejan por separado los términos de temperatura y concentración, de modo que se pueda evaluar la variación de la rapidez de reacción con la temperatura, manteniendo las condiciones de concentración constantes, y viceversa.

manteniendo la temperatura constante y modificando las condiciones de concentración.

### 2.7.2 ECUACION CINETICA

En la búsqueda de una ecuación cinética y su mecanismo para que se ajuste a una serie de datos experimentales se debe tener una relación congruente entre el mecanismo propuesto para la reacción y su correspondiente ecuación cinética; además, deben de hacerse los experimentos necesarios para poder tener los mejores valores de los coeficientes cinéticos. Si bien el segundo punto es fácil de ser contestado, el primero es el que requiere un análisis de mayor profundidad, pues se deben de poder ajustar los puntos experimentales (cuantificados) a una curva matemática (continua), considerando las posibles fuentes de error y su repercusión en la representación.

En realidad no se está validando un modelo matemático, más bien: no se está rechazando por falta de mayor evidencia experimental; de esta manera es como se "validan" los resultados de un análisis matemático.

### 2.7.3 PRECISION DE LAS MEDIDAS CINETICAS

Los errores de los datos experimentales pueden provenir de eventos fortuitos o de dificultades inherentes al



sistema. Este último tipo puede corregirse una vez que se conoce el funcionamiento del sistema. Por ejemplo, en los estudios cinéticos, las velocidades erróneas pueden ser causadas por alguna reacción desconocida que se verifique en grado apreciable, y que no está considerada en el tratamiento de los datos. Los errores casuales, tales como las fluctuaciones de temperatura dentro de un termostato, pueden reducirse mejorando la técnica y los aparatos, pero por lo general no pueden eliminarse completamente. Estos errores casuales residuales pueden evaluarse en base a la precisión de las observaciones experimentales. Es importante en la cinética poder calcular la precisión las rapidezces de reacción, de las constantes de rapidez y de las energías de activación, a partir de los errores en las mediciones.

Si se desea calcular el error de las constantes de rapidez (como ejemplo), se debe de conocer el error fraccional de la variable independiente  $\Omega$ , que es función de las variables independientes  $a_i$ , dado por

$$(\Omega/\Omega)^2 = \sum_{j=1}^n [\partial(\ln \Omega)/\partial(\ln a_j)]^2 (a_j/a_j)^2$$

El primer paso para usar esta expresión consiste en la relación entre la cantidad que se desea conocer su precisión (la constante de rapidez de reacción), y las observaciones experimentales usadas (las concentraciones). Tomando como ejemplo una reacción de segundo orden correspondiente a la forma

$$-r = k_2 C_A C_B$$

la relación requerida es

$$k_2 = \frac{-r}{C_A C_B}$$

donde  $r$ ,  $C_A$  y  $C_B$  son las tres variables independientes  $u_i$ , y  $k$  es la variable dependiente  $\Omega$ . Evaluando las derivadas parciales de la relación entre  $k$  y sus variables independiendientes, se obtiene:

$$\left[ \frac{k}{k} \right]^2 = \left[ \frac{\delta(\ln k)}{\delta(\ln r)} \right]^2 \left[ \frac{r}{r} \right]^2 + \left[ \frac{\delta(\ln k)}{\delta(\ln C_A)} \right]^2 \left[ \frac{C_A}{C_A} \right]^2 + \left[ \frac{\delta(\ln k)}{\delta(\ln C_B)} \right]^2 \left[ \frac{C_B}{C_B} \right]^2$$

o

$$\left[ \frac{k}{k} \right]^2 = \left[ \frac{r}{r} \right]^2 + \left[ \frac{C_A}{C_A} \right]^2 + \left[ \frac{C_B}{C_B} \right]^2$$

Este resultado muestra que los cuadrados de los errores fraccionarios de las medidas individuales son aditivos. Si la precisión de las mediciones de rapidez es 8% y la de cada concentración es 4%, el error de  $k$  será

$$\left[ \frac{k}{k} \right]^2 = 0.08^2 + 0.04^2 + 0.04^2 = 0.0096$$

$$\left[ \frac{k}{k'} \right] = 0.098 \text{ ó } 9.8\%$$

La rapidez no es una medición directa, sino que se calcula a partir de mediciones de variables tales como el tiempo y la concentración. Su precisión, que en este caso se fijó arbitrariamente en 8%, debe estar basada en una evaluación similar a la que se ilustró para obtener el error de  $k$ .

La evaluación de  $k$  con base en datos de rapidez y concentraciones debe llevarse a cabo con métodos estadísticos apropiados, siempre y cuando se cuente con suficiente número de datos: el método más común es el manejo de la regresión lineal sobre una ecuación linealizada ( $\ln k$  contra  $1/T$ , en el caso de la ecuación de Arrhenius, y los diferentes modelos cinéticos, que en general presentan funciones de concentración contra el tiempo).

Los errores en las energías de activación pueden evaluarse con base en la ecuación de Arrhenius, mediante el mismo procedimiento que el descrito para la determinación de los errores de  $k$ . La precisión de  $E$  (energía de activación) dependerá de la incertidumbre de  $k$  y  $T$ . Puesto que  $E$  se basa en las diferencias de los valores de  $k$  y  $T$ , los mismos errores de estas dos variables resultarán en errores de  $E$ .

más bajos al aumentar el intervalo de temperatura cubierto por los datos.

## 2.8 INTERPRETACION DE DATOS PARA UN REACTOR BATCH

Todo modelo cinético debe de basarse en datos experimentales, puesto que los modelos de predicción no son lo suficientemente precisos, y los resultados arrojados por ellos son claramente diferentes de la realidad.

Los datos obtenidos en un laboratorio son obtenidos en un reactor intermitente o en un reactor de flujo; la diferencia en ambos tipos de reactor vienen dados por las características de los reactantes: un reactor intermitente es perfectamente adaptable a diferentes esquemas de reacción, con diferentes condiciones de presión y temperatura, y a diferentes concentraciones; suele operarse isotérmicamente y a volúmen constante, debido a la fácil interpretación de los resultados experimentales procedentes de las pruebas efectuadas en estas condiciones.

El reactor de flujo se utiliza para el estudio de reacciones heterogéneas, y para reacciones homogéneas de difícil seguimiento, y para reacciones muy rápidas.

### CAPITULO 3

#### ANALISIS NUMERICO

##### 3.1 INTRODUCCION

En el mundo blanco y negro de las matemáticas existe un rincón colorido, el análisis numérico. Esta distinción debe de hacerse notar desde un principio, para evitar las confusiones que se presentan en cuanto se hace uso de las matemáticas computacionales, métodos numéricos o análisis numérico. Para las matemáticas puras, la diferencia entre un número y otro viene dada por los mismos números; en el análisis numérico, dos números diferentes pueden llegar a ser iguales. Este error o diferencia es el eterno compañero de cualquier método numérico, que intenta aproximarse tanto como se posible a la sequedad de las matemáticas puras, y a su exactitud.

Pero dichas diferencias son toleradas y esperadas cuando se hace uso de los algoritmos generados por los métodos numéricos. Cabría hacerse la pregunta: ¿para qué usar algoritmos que acarrean de manera innata un error?

La respuesta está dada por la razón de ser de dichos métodos: resuelven ecuaciones que las matemáticas puras no dan una solución directa, o bien, simplifican y reducen radicalmente el tiempo requerido para la resolución de una (o varias) ecuaciones. Son, por tanto, la herramienta con la cual se resuelven problemas complejos en corto tiempo, y con

la precisión suficiente como para ser considerados "correctos".

### 3.1.1 TIPOS DE ERROR

Como se ha mencionado, todos los análisis numéricos acarrearán un error: este puede deberse a los datos sobre los que se va a trabajar, el dispositivo con el que se van a procesar, o el algoritmo con el que se trabajarán. Pero para poder hablar de un error, es necesario definirlo; la primera medida del error es el error absoluto:

$$\text{Error absoluto} = | \text{exacto} - \text{calculado} |$$

De esta manera, la definición de valor absoluto nunca generará un valor negativo. Sin embargo, esta medida del error no proporciona información suficiente de la desviación del resultado calculado con el real: no pueden compararse dos métodos aplicados al cálculo de difusividades y de cantidades de flujo de calor (pues se habla de diferencias de hasta 7 órdenes de magnitud). Por ello, se define el error relativo: (Siempre que el exacto no sea cero) (1)

$$\text{Error relativo} = \frac{| \text{exacto} - \text{calculado} |}{| \text{exacto} |}$$

El error relativo es una mejor medida que el error absoluto, en especial cuando se usan sistemas numéricos de punto flotante. Para las ciencias aplicadas, se convierte en una de las mejores medidas del error.

Los errores se clasifican en:

a) Error de redondeo. Se debe a la naturaleza discreta del sistema numérico de máquina de punto flotante, el cual se debe a su vez a su longitud de palabra finita. Cada número (real) se reemplaza por el número de máquina más cercano. Esto significa que todos los números en un intervalo local están representados por un sólo número en el sistema numérico de punto flotante.

b) Error de truncamiento. Este tipo de error ocurre cuando un proceso que requiere un número infinito de pasos se detiene en un número finito de pasos, El error de truncamiento, a diferencia del error de redondeo, no depende directamente del sistema numérico que se emplee.

c) Error propagado. Puede definirse como un error de salida provocado por un error en la entrada, suponiendo que todos los cálculos intermedios se efectúan exactamente (en particular, sin error de redondeo). Incluye la evaluación de funciones cuando el valor del dominio es aproximado, raíces de polinomios cuyos coeficientes se han redondeado o aproximado, etc. Por supuesto, en una situación realista todos los tipos de error pueden intervenir, de modo que la salida de un proceso contendrá el error propagado mas los errores generados en el proceso.

d) Error significativo. Tener presente este tipo de error significa que el número de cifras significativas (es decir, que tengan sentido y sean válidas) es algunas veces menor de lo esperado. Ocurre con mayor frecuencia cuando se restan números casi iguales, pero también puede ocurrir cuando

números de magnitud y signo diferentes se suman o cuando se emplea un divisor relativamente pequeño.

Los métodos numéricos se basan en algoritmos para la resolución de problemas. De esta manera, el estudio de los métodos numéricos es el estudio de los diferentes algoritmos que existen para la resolución de problemas. Definimos un algoritmo como un conjunto finito de instrucciones cuyo fin es aproximar una cantidad o una función.

Un concepto importante en el manejo de los métodos numéricos es su valoración; esto es, cuál de los métodos existentes es superior para una tarea dada. Ya que existen diferentes técnicas para la resolución de problemas, varían también el número de cálculos que se requieren, la exactitud de cada uno, el error que puede llegar a generar, y en fin, el tiempo necesario para resolver un problema con un margen aceptable (o tolerable) de error.

### 3.2 SOLUCIONES A MODELOS INTEGRALES

Los datos que se reportan cuando se investiga un modelo integral son el tiempo y la concentración de una especie dada. El tratamiento descrito anteriormente permite efectuar una linealización de dichos datos conforme a un modelo matemático.

Pero dicha linealización puede efectuarse de varias maneras:



-tomando parejas de datos, y evaluando la pendiente que une a dicha pareja de puntos en un plano coordenado, de acuerdo a la expresión de geometría analítica:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Este tipo de ajuste puede generar un gran error en la interpretación de los datos, pues se está trabajando con una variable continua (el tiempo), y con otra discontinua; ambas están sujetas a la exactitud de las mediciones y observaciones del investigador. Por mucho que se desee, siempre existirá un error asociado al factor humano y a los aparatos de medida.

-Un enfoque más realista lo genera la estadística, al ponderar los datos existentes contra una función, y medir el grado de ajuste entre ambas, o como se acomodan los puntos experimentales a una función.

Este tipo de enfoque se denomina de minimos cuadrados, por ser la aproximación usada. Tomando como ejemplo la ecuación de una línea recta

$$y = a + b x$$

donde

y = variable dependiente

x = variable independiente

a = ordenada al origen

b = pendiente

Se tienen como incógnitas los valores de a y b, tales que susituidas en la ecuación, representen de mejor manera

el comportamiento de  $x$  e  $y$ . Cuando se habla de "representar de la mejor manera" se especifica como una mínima desviación de las parejas de datos  $(x,y)$  de la ecuación. Desarrollando el modelo, se encuentra que para un conjunto de  $n$  datos, los valores de  $a$  y  $b$  que se sustituyen en la ecuación de la línea recta son

$$b = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$a = \frac{\sum y - b\sum x}{n}$$

y se determina un valor numérico que indica el grado de aproximación de la ecuación a una línea recta real; dicho número se conoce como coeficiente de correlación, y se calcula como

$$r = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} \left[ \frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}{\sum y^2 - (\sum y)^2/n} \right]^{1/2}$$

Otros modelos que se reducen a la expresión de una línea recta son:

<u>FUNCION</u>	<u>FORMA LINEALIZADA</u>
a) Funciones hiperbólicas	
$y = x / (ax - b)$	$1 / y = a - b / x$
b) Funciones exponenciales	
$y = a \exp(bx)$	$\ln y = \ln a + bx$
c) Funciones potenciales	
$y = a x^b$	$\ln y = \ln a + b \ln x$
d) Funciones logarítmicas	
$y = a + b \ln x$	$y = a + b \ln x$

e) Funciones especiales

$$y = a \exp(b/x) \quad \ln y = \ln a + b/x$$

$$y = 1 / (a + b \exp(-x)) \quad 1/y = a + b \exp(-x)$$

f) Funciones polinomiales

$$y = a + bx + cx^2 \quad y = a + bx + cx^2$$

g) Función especial de Hoerl

$$y = a \cdot x^b \exp(cx) \quad \ln y = \ln a + b \ln x + cx$$

Existen también funciones cuyo grado de complejidad no les permite linealizarse (simplificar la ecuación de manera que se genere una línea recta)

Ejemplo de estas funciones son:

$y = 1 / (a + b \cdot c^x)$  esta función no permite conocer de manera independiente los valores de los coeficientes a, b, c.

$$y = k_1 (e^{-k_1 x} - e^{-k_2 x}) / (k_1 - k_2)$$

Los modelos integrales son aquellos en los cuales la función de la velocidad de reacción

$$r = 1/V \, dC_A/dt$$

puede ser evaluable por medio de una integración analítica; tal es el caso de los modelos llamados de primero, segundo, tercero, cero y n-ésimo orden (que se han expuesto anteriormente).

Otra forma de evaluar la integración consiste en aplicar los algoritmos desarrollados para evaluar una integración numérica (esto es, una integral definida).

### 3.2.1 INTEGRALES ANALITICAS

Se clasifican en estos casos todos los modelos matemáticos de expresión integrable, tales como los de orden cero, primero, segundo, etc.

En realidad, la evaluación de estas integrales puede efectuarse utilizando la función primitiva, de tal manera que la generación de un error sólo se presenta por las limitaciones de los sistemas de cálculo, o por errores a la entrada de datos.

La validación de un determinado modelo matemático es mediante la sustitución de las variables en una función linealizable, para generar una línea recta, y medir el grado de desviación que se tiene con respecto al modelo seleccionado. Aquel cuyo coeficiente de correlación sea el mayor (en valor absoluto), será aquel que con mayor exactitud se ajusta al modelo elegido.(19)

### 3.2.2 INTEGRALES NUMERICAS

Las funciones no pueden ser siempre integrables en forma directa; en ocasiones se requiere el uso de artificios algebraicos (como los métodos de fracciones parciales), u otro tipo de manejo de ecuaciones (cambios de variable, integración por partes).

Sin embargo, existen funciones que no pueden evaluarse por los artificios de integración; sin embargo, si la función es continua en un intervalo dado, la integración definida (que no es otra cosa que el área bajo la curva descrita por la función) puede ser evaluable a partir de una definición de integral definida como límite:

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n f(j) \frac{(b-a)}{n}$$

Existen diversas formas de manejar numéricamente esta definición; las más comunes son las denominadas método de trapecio y método de Simpson.

El método del trapecio es relativamente simple de usar, y sumamente práctico cuando la cantidad de puntos discretos es limitada, a diferencia del método de Simpson, que es más complejo (pues requiere de un número impar de datos, y que los incrementos en el eje de las abscisas sean de igual longitud).

### 3.3 SOLUCIONES A ECUACIONES DIFERENCIALES

Se denomina ecuación diferencial a toda expresión matemática que contenga dentro de sus términos, al menos una derivada o diferencial(7). Se les clasifica según el orden, el grado, el número de variables que intervienen (y cómo intervienen entre sí), de tal forma que es sumamente vasto y complejo el campo de su estudio.

Por definición, un modelo matemático de la rapidez de reacción es una ecuación diferencial. En algunos casos, los métodos y modelos existentes deben de resolverse a partir de la ecuación original; esto es particularmente cierto en el caso en el que se deben de resolver simultáneamente varias ecuaciones diferenciales que representen el comportamiento de una reacción.

### 3.3.1 ECUACIONES DIFERENCIALES ANALITICAS

Las ecuaciones que definen a las cinéticas sencillas y que pueden ser evaluadas, se han tratado en el inciso correspondiente a las integrales analíticas; son, pues, expresiones en las que la evaluación de la función primitiva solamente genere un error de truncamiento debido al sistema numérico que tienen los sistemas de cómputo, o a errores generados a la entrada de los datos.

### 3.3.2 ECUACIONES DIFERENCIALES NUMERICAS

Cuando la evaluación de la primitiva de una determinada función es sumamente compleja, se pueden usar aproximaciones a dicha función; el método más común es el que se deriva de la aplicación de la serie de Taylor alrededor de un punto (aunque, de cierta manera, todos los métodos que sirven para la resolución de ecuaciones diferenciales se basan en este mismo principio).

Los métodos más frecuentemente usados son los llamados métodos de Runge - Kutta, que emplean valores de una función en puntos intermedios a un intervalo, en lugar de utilizar una gran cantidad de derivadas (que sería minimizar el error de emplear la expansión de Taylor). Existen métodos de segundo y cuarto orden, donde varía la cantidad de constantes que calcular (2 en el primero, 4 en el segundo).

El más empleado es el llamado R-K-4, o Runge-Kutta de cuarto orden, pues de él se obtiene una precisión alta en los cálculos, aún cuando la cantidad de cálculos a realizar por cada evaluación sea grande.

El método R-K-4 aplica las siguientes ecuaciones:(17)

$$k_1 = h f(x_j, Y_j)$$

$$k_2 = h f(x_j + h / 2, Y_j + k_1 / 2)$$

$$k_3 = h f(x_j + h / 2, Y_j + k_2 / 2)$$

$$k_4 = h f(x_j + h, Y_j + k_3)$$

$$Y_{j+1} = Y_j + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) / 6$$

Otros métodos numéricos de resolución de ecuaciones también se basan en el uso de cuatro constantes; tal es el caso del método de Ralston:(17)

$$k_1 = h f(x_j, Y_j)$$

$$k_2 = h f(x_j + 0.4h, Y_j + 0.4k_1)$$

$$k_3 = h f(x_j + 0.4557373h, Y_j + 0.2969776k_1 + 0.15875965k_2)$$

$$k_4 = h f(x_j + h, Y_j + 0.2181004k_1 - 3.050965k_2 + 3.8328648k_3)$$

$$Y_{j+1} = Y_j + 0.1747603k_1 - 0.55148066k_2 + 1.2055356k_3 + 0.1711848k_4$$

o el metodo de Gill(17):

$$k_1 = h f(x_j, Y_j)$$

$$k_2 = h f(x_j + h/2, Y_j + k_1/2)$$

$$k_3 = h f(x_j + h/2, Y_j + ak_1 + bk_2)$$

$$k_4 = h f(x_j + h, Y_j + ck_2 + dk_3)$$

$$a = (\sqrt{2} - 1) / 2 \quad b = (2 - \sqrt{2}) / 2$$

$$c = -\sqrt{2} / 2 \quad d = 1 + \sqrt{2} / 2$$

$$Y_{j+1} = Y_j + \frac{k_1 + 2bk_2 + 2dk_3 + k_4}{6}$$

### 3.3.3 SISTEMAS DE ECUACIONES DIFERENCIALES

Los sistemas de ecuaciones que se resuelven por la resolución simultánea de un conjunto de ecuaciones diferenciales se suelen resolver por los métodos RK-4, donde se utiliza una notación vectorial para la definición de las funciones.

De una manera mas general, la resolución de un sistema de  $n$  ecuaciones se resuelve empleando el algoritmo:

$$k_1 = h f(x_j, Y_j)$$

$$k_2 = h f(x_j + h/2, Y_j + k_1/2)$$

$$k_3 = h f(x_j + h/2, Y_j + k_2/2)$$

$$k_4 = h f(x_j + h, Y_j + k_3)$$

$$Y_{j+1} = Y_j + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) / 6$$

donde  $k_1, k_2, k_3, k_4, Y$ , y  $f$  representan los vectores de constantes e evaluar en cada paso de iteración, el valor de la función iterada y la función a evaluar, respectivamente.



Estos sistemas de ecuaciones diferenciales se deben de utilizar con valores iniciales (que en una cinética química es sencillo de determinar en la mayoría de los casos).

**CAPITULO 4**  
**PROGRAMA DE COMPUTO**

**4.1.- INTRODUCCION**

El programa de cómputo que se desarrolló para efecto de analizar los datos experimentales (ya sea de un reactor o de un matraz de laboratorio) se ha desarrollado en el lenguaje QuickBasic, versión 4.0

El programa presenta las siguientes alternativas de cálculo:

a) Variación de la rapidez de reacción con la temperatura

b) Variación de la rapidez de reacción con la concentración

b.1) Reacciones irreversibles

b.1.1) Una especie química

b.1.2) Dos especies químicas

b.2) Reacciones reversibles

b.2.1) Una especie química

b.2.1.1) Usando datos termodinámicos

b.2.1.2) Usando datos al equilibrio

b.2.2) Dos especies químicas

b.2.2.1) Usando datos termodinámicos

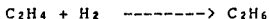
b.2.2.2) Usando datos al equilibrio

De esta manera, se tiene una gama de 8 opciones para estudiar el comportamiento de una reacción química, modificando condiciones de proceso para evaluar su efecto en la reacción química.

#### 4.2.- ECUACION DE ARRHENIUS: VARIACION DE LA RAPIDEZ DE REACCION CON LA TEMPERATURA

Wynkoop y Wihelm estudiaron la rapidez de hidrogenación del etileno, usando un catalizador de cobre - óxido de magnesio, con intervalos de presión y composición restringidos (20)

La reacción química es



Los resultados del análisis se muestran en el ejemplo 1, presentándose el análisis realizado por el programa; una comparación con la regresión lineal que se genera en LOTUS 123, y la gráfica correspondiente a este análisis.

Conforme a la referencia original, no se han utilizado tres puntos experimentales (representados por un "+" en la gráfica), ya que su desviación a la recta generada se atribuye a la presencia de agua en el sistema.

ECUACION DE ARRHENIUS

VARIACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION CON LA TEMPERATURA

PARA LOS DATOS DADOS, LA ECUACION LINEALIZADA ES

$$\ln K = 7.511471 - 6344.387 / T$$

$$K = 1253.091 \cdot \exp(-6344.387 / T)$$

COEFICIENTE DE CORRELACION = .9964843

TEMPERATURA EN UNIDADES DE  $^{\circ}\text{K}$

DATOS UTILIZADOS

CORRIDA	K	TEMPERATURA
1	.000027	77
2	.0000287	77
3	.0000148	63.5
4	.0000071	53.3
5	.0000066	53.3
6	.0000244	77.6
7	.000024	77.6
8	.0000072	52.9
9	.000007	52.9
10	.000024	77.6
11	.0000141	62.7
12	.0000069	53.7
13	.0000068	53.7
14	.0000303	79.5
15	.0000305	79.5
16	.0000121	64
17	.0000127	64
18	.000007	54.4
19	3.22E-06	40.2
20	3.23E-06	40.2
21	2.93E-06	40.2
22	2.84E-06	40.2
23	4.77E-06	39.7
24	3.16E-06	40.2
25	3.23E-06	40.2
26	3.26E-06	40.2
27	3.12E-06	39.9
28	3.14E-06	39.9
29	3.07E-06	39.8

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fig. 1. Regression of Arrhenius

k	ln k	T	T+273	1/T
2.70E-05	-10.5197	77.0	350.0	2.86E-03
2.87E-05	-10.4586	77.0	350.0	2.86E-03
1.48E-05	-11.1209	63.5	336.5	2.97E-03
7.10E-06	-11.8554	53.3	326.3	3.06E-03
6.60E-06	-11.9288	53.3	326.3	3.06E-03
2.14E-05	-10.6209	77.6	350.6	2.85E-03
7.40E-05	-10.6379	77.6	350.6	2.85E-03
7.20E-06	-11.8411	52.9	325.9	3.07E-03
7.00E-06	-11.8696	52.9	325.9	3.07E-03
2.40E-05	-10.6375	77.6	350.6	2.85E-03
1.42E-05	-11.1633	62.7	338.7	2.98E-03
6.90E-06	-11.8880	53.7	326.7	3.06E-03
6.80E-06	-11.8986	53.7	326.7	3.06E-03
3.03E-05	-10.4044	79.5	352.5	2.84E-03
3.06E-05	-10.3945	79.5	352.5	2.84E-03
1.31E-05	-11.2429	64.0	337.0	2.97E-03
1.37E-05	-11.1981	64.0	337.0	2.97E-03
7.00E-06	-11.8696	54.5	327.5	3.05E-03
3.22E-06	-12.6461	40.2	313.2	3.19E-03
3.23E-06	-12.6430	40.2	313.2	3.19E-03
2.83E-06	-12.7752	40.2	313.2	3.19E-03
2.84E-06	-12.7717	40.2	313.2	3.19E-03
2.77E-06	-12.7967	39.7	312.7	3.20E-03
3.18E-06	-12.6586	40.2	313.2	3.19E-03
3.23E-06	-12.6430	40.2	313.2	3.19E-03
3.26E-06	-12.6338	40.2	313.2	3.19E-03
3.12E-06	-12.6777	39.9	312.9	3.20E-03
3.14E-06	-12.6713	39.9	312.9	3.20E-03
3.07E-06	-12.6938	39.8	312.8	3.20E-03

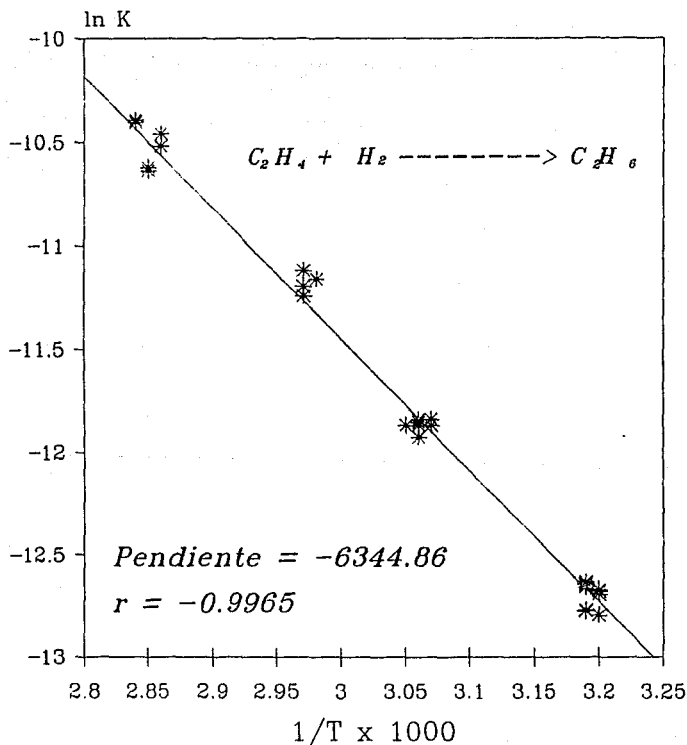
Regression Output

Constant	7.578727
Std Err of Y Est	0.074784
R Squared	0.993070
No. of Observations	27
Degrees of Freedom	27
X Coefficient(s)	-6344.86
Std Err of Coef.	101.9973

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# RAPIDEZ DE REACCION

## Variación de K vs T



Ejemplo 1

#### 4.3.- VARIACION DE LA RAPIDEZ DE REACCION CON LA CONCENTRACION: REACCION IRREVERSIBLE CON UNA ESPECIE QUIMICA

Para la descomposición de la glucosa en solución acuosa se obtuvieron los siguientes resultados (2)

C <sub>glucosa</sub> (mmol/dm <sup>3</sup> )	58.0	55.3	54.2	52.5	49.0
Tiempo (min)	0.0	45.0	120	240	480

Los resultados del análisis se muestran en el ejemplo 2, presentándose el análisis realizado por el programa; una comparación con la regresión lineal que se genera en LOTUS 1213, y la gráfica correspondiente a este análisis.

De la comparación generada en LOTUS, se destaca la obtención del valor de la constante de rapidez de reacción evaluada por la regresión lineal (tal y como la calcula el programa), y el valor calculado por el promedio de las sustituciones directas en el modelo matemático seleccionado; considerando este último valor como "exacto", se evalúa el porcentaje de error absoluto que genera el programa.

El comportamiento de la reacción es de primer orden, ya que el modelo generado es identificable con un modelo logarítmico de concentración - tiempo.

CINETICAS IRREVERSIBLES

VARIACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION

PARA LOS DATOS DADOS, LA ECUACION LINEALIZADA ES

$$\ln(C) = 4.025799 - 2.774625E-04 T$$

$$C = 56.02504 \text{ EXP}(-2.774625E-04 T)$$

$$\text{CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION} = 2.774625E-04$$

$$\text{COEFICIENTE DE CORRELACION} = -.9999736$$

DATOS UTILIZADOS

ORRIDA	CONCENTRACION	TIEMPO
1	56	0
2	55.3	45
3	54.2	120
4	52.5	240
5	49	480



Regression Statistics: Power-Fit (1st Order)

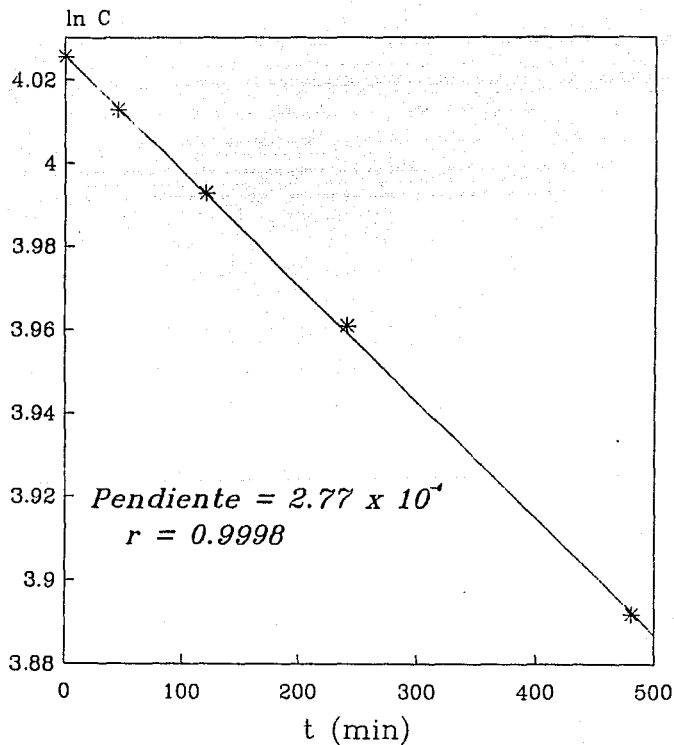
C	In L	T	k
56.0	4.0254	0	-- -- --
55.1	4.0118	45	-2.30E-04
54.2	3.9927	120	-2.77E-04
52.0	3.9508	240	-2.79E-04
49.0	3.8819	480	-2.78E-04

Regression Output:

Constant	4.0257985
Std Err of Y Est	0.0011157
R Squared	0.9996718
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3
X Coefficient(s)	-2.77E-04
Std Err of Coef.	0.0000029
Valor calculado :	-2.77E-04
Valor promedio :	-2.75E-04
% error absoluto :	-0.9975%

# Reacción de 1er Orden

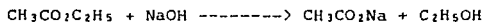
## Variación de $-r$ vs $t$



Ejemplo 2

4.4.- VARIACION DE LA RAPIDEZ DE REACCION CON LA CONCENTRACION: REACCION IRREVERSIBLE CON UNA ESPECIE QUIMICA

La saponificación del acetato de etilo en disolución de hidróxido sódico a 30°C



fue estudiada por Smith y Lorenson. Las concentraciones iniciales de éster y álcali fueron ambas 0.05 mol/dm<sup>3</sup> y se midió la variación de la concentración del éster "x" en los siguientes tiempos (18)

"x"*10 <sup>3</sup> (mol/dm <sup>3</sup> )	5.91	11.42	16.3	22.07	27.17	31.47	34.66
t (min)	4.0	9.0	15.0	24.0	37.0	53.0	83.0

Los resultados del análisis se muestran en el ejemplo 3, presentándose el análisis realizado por el programa; una comparación con la regresión lineal que se genera en LOTUS 123, y la gráfica correspondiente a este análisis.

De la comparación generada en LOTUS, se destaca la obtención del valor de la constante de rapidez de reacción evaluada por la regresión lineal (tal y como la calcula el programa), y el valor calculado por el promedio de las sustituciones directas en el modelo matemático seleccionado; considerando este último valor como "exacto", se evalúa el porcentaje de error absoluto que genera el programa.

Asimismo, para este caso los datos obtenidos son transformados de la forma (tiempo, conversión) a una forma (tiempo, concentración), ya que este es el formato de datos que utiliza el programa.

La transformación de datos de conversión a concentración se efectúa utilizando la siguiente ecuación:

$$C_t = C_0 (1 - X)$$

donde

$C_t$  = concentración del éster en el momento  $t$ ,  $t > 0$

$C_0$  = concentración inicial del éster

$X$  = conversión

Como la reacción presenta estequiometría 1:1 y las concentraciones iniciales son iguales en el tiempo  $t=0$ , la reacción se analiza en el programa como una reacción de una especie química, y el resultado generado es de una reacción de segundo orden.

El comportamiento de la reacción es de segundo orden, ya que el modelo generado es identificable con un modelo inverso de primera potencia de concentración - tiempo.

CINETICAS IRREVERSIBLES

VARIACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION

PARA LOS DATOS DADOS. LA ECUACION LINEALIZADA ES

$$1/C = 20.06029 + .6449378 T$$

$$C = 20.06029 / (1 + .6449378 T)$$

CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION .6449378

COEFICIENTE DE CORRELACION -.9330229

DATOS UTILIZADOS

CORRIDA	CONCENTRACION	TIEMPO
1	.05	0
2	.04409	4
3	.03858	9
4	.0337	15
5	.02793	24
6	.02283	37
7	.01853	53
8	.01356	83

Ejemplo 3. Cinética irreversible 2do orden

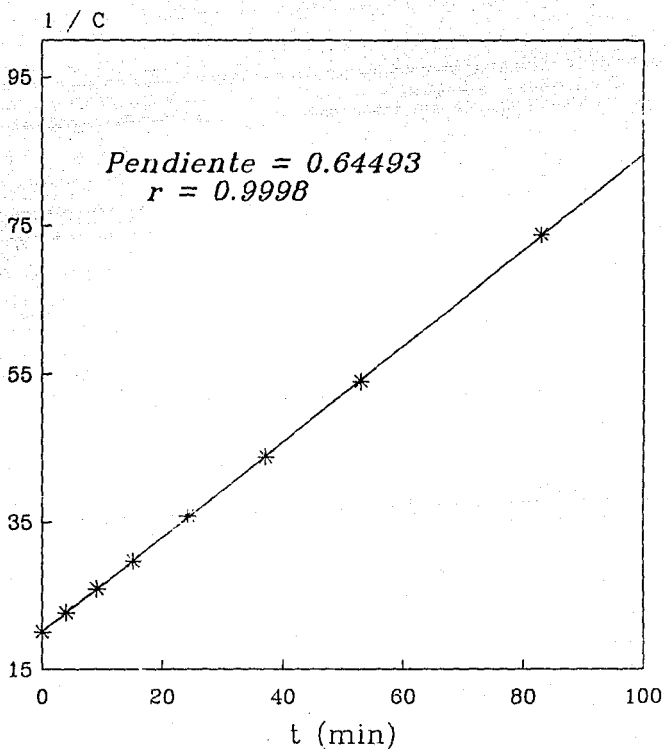
C	1/C	T	k
0.05000	20.0000	0	-----
0.04109	22.6809	4	0.67022
0.03458	25.9202	9	0.65786
0.03370	29.6736	15	0.64491
0.02793	35.8038	24	0.65849
0.02783	43.8020	37	0.64330
0.01853	53.9665	53	0.64088
0.01356	73.7463	83	0.64755

Regression Output :

Constant	20.060287
Std Err of Y Est	6.1812893
R Squared	0.9999159
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6
X Coefficient(s)	0.64494
Std Err of Coef.	0.0024146
Valor calculado :	0.64494
Valor promedio :	0.65188
% error absoluto :	1.0644%

# Reacción de 2 Orden

## Variación de $-r$ vs $t$



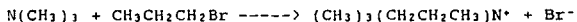
Ejemplo 3

4.5.- VARIACION DE LA RAPIDEZ DE REACCION CON LA  
 CONCENTRACION: REACCION IRREVERSIBLE CON DOS ESPECIES  
 QUIMICAS, ESTEQUIOMETRIA 1:1

La reacción en fase líquida entre la trimetilamina y el bromuro de n-propilo ha sido estudiada por Winkler y Hinshelwood mediante la inmersión de tubos de vidrio sellados, conteniendo los reactivos en un baño de temperatura constante. Los resultados a 139.4°C son

t(min)	13.0	34.0	59.0	120
Conversión (%)	11.2	25.7	36.7	55.2

Las soluciones iniciales de trimetilamina y bromuro de n-propilo en benceno a una concentración 0.2 molar, se mezclan, se introducen en tubos de gases que se sellan y se colocan en un baño a temperatura constante. Después de varios intervalos de tiempo, los tubos se quitan del baño, se enfrían para detener la reacción y su contenido se analiza. El análisis depende del hecho de que el producto, que es una sal cuaternaria de amonio, está completamente ionizado. Por tanto, la concentración de iones bromuro puede estimarse mediante una titulación.



Los resultados del análisis se muestran en el ejemplo 4, presentándose el análisis realizado por el programa; una comparación con la regresión lineal que se genera en LOTUS 123, y la gráfica correspondiente a este análisis.



De la comparación generada en LOTUS, se destaca la obtención del valor de la constante de rapidez de reacción evaluada por la regresión lineal (tal y como la calcula el programa), y el valor calculado por el promedio de las sustituciones directas en el modelo matemático seleccionado; considerando este último valor como "exacto", se evalúa el porcentaje de error absoluto que genera el programa.

Asimismo, para este caso los datos obtenidos son transformados de la forma (tiempo, conversión) a una forma (tiempo, concentración), ya que este es el formato de datos que utiliza el programa.

La transformación de datos de conversión a concentración se efectúa utilizando la siguiente ecuación:

$$C_t = C_0 (1 - X)$$

donde

$C_t$  = concentración de la trimetilamina o bromuro de n-propilo en el momento  $t$ ,  $t > 0$

$C_0$  = concentración inicial del reactivo

$X$  = conversión

Como la reacción presenta estequiometría 1:1 y las concentraciones iniciales son iguales en el tiempo  $t=0$ , la reacción se analiza en el programa como una reacción de una especie química, y el resultado generado es de una reacción de segundo orden.

El comportamiento de la reacción es de segundo orden, ya que el modelo generado es identificable con un modelo inverso de primera potencia de concentración - tiempo.

KINETICAS IRREVERSIBLES

VARIACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION  
 PARA LOS DATOS DADOS, LA ECUACION LINEALIZADA ES

$$1/C = 9.931152 + .1025826 T$$

$$C = 9.331152 / (1 + .1025826 T)$$

CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION .1025826

COEFICIENTE DE CORRELACION -.9744359

DATOS UTILIZADOS

CORRIDA	CONCENTRACION	TIEMPO
1	.1	0
2	.0888	13
3	.9743	34
4	.0633	59
5	.0448	120

Ejemplo 7. Cinética irreversible (1) (1) (1) (1)  
 Estequiometría 1:1

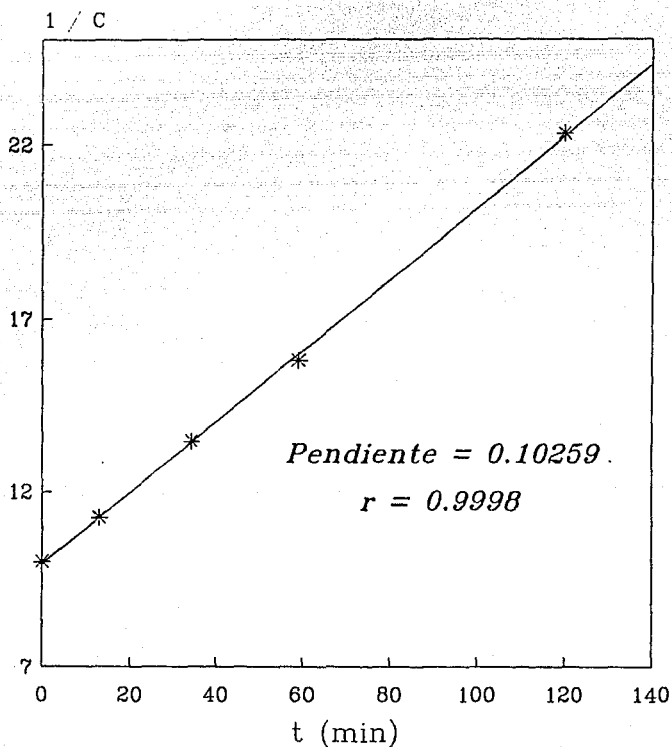
t	C <sub>A</sub>	t	k
0.10000	10.0000	13	0.9970200
0.08880	11.2617	34	0.1017338
0.07470	13.4500	59	0.0582625
0.06330	15.7973	120	0.1026780

Regression Output:

Constant	9.9311529
Std Err of Y Est	0.1255759
R Squared	0.9995002
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3
X Coefficient(s)	0.1025825
Std Err of Coef.	0.0013243
Valor calculado :	0.1025825
Valor promedio :	0.0999250
% error absoluto :	-2.6596%

# Reacción de 2<sup>o</sup> Orden

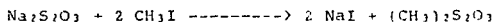
## Variación de $-r$ vs $t$



Ejemplo 4

4.6.- VARIACION DE LA RAPIDEZ DE REACCION CON LA CONCENTRACION: REACCION IRREVERSIBLE CON DOS ESPECIES QUIMICAS, ESTEQUIOMETRIA A:B

Slater obtuvo los siguientes datos cinéticos para la reacción entre el tiosulfato sodico y el yoduro de metilo a 25°C, estando expresadas las concentraciones en unidades arbitrarias (15)



Tiempo (min)	0.0	4.75	10.0	20.0	35.0	55.0	
[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	35.35	30.5	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1
[CH <sub>3</sub> I]	18.25	13.4	9.9	6.1	3.2	1.5	0.0

Los resultados del análisis se muestran en el ejemplo 5, presentándose el análisis realizado por el programa; una comparación con la regresión lineal que se genera en LOTUS 123, y la gráfica correspondiente a este análisis.

De la comparación generada en LOTUS, se destaca la obtención del valor de la constante de rapidez de reacción evaluada por la regresión lineal (tal y como la calcula el programa), y el valor calculado por el promedio de las sustituciones directas en el modelo matemático seleccionado; considerando este último valor como "exacto", se evalúa el porcentaje de error absoluto que genera el programa.

KINETICAS IRREVERSIBLES

VARIACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION

PARA LOS DATOS DADOS, LA ECUACION LINEALIZADA ES

$$\ln \frac{1}{1-x} = 1.928996 \cdot t + 1.0337579 \cdot t$$

CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION =  $6.43613E-04$

COEFICIENTE DE CORRELACION =  $-0.999994$

DATOS UTILIZADOS

ORRIDA	CONCENTRACION A	CONCENTRACION B	TIEMPO
1	35.35	18.25	0
2	30.5	13.4	4.75
3	27	9.9	10
4	23.2	6.1	20
5	20.5	3.2	35
6	18.6	1.5	55

Ejemplo ... Cinética Ir reversible 2da orden  
 Estequiometria 1:1

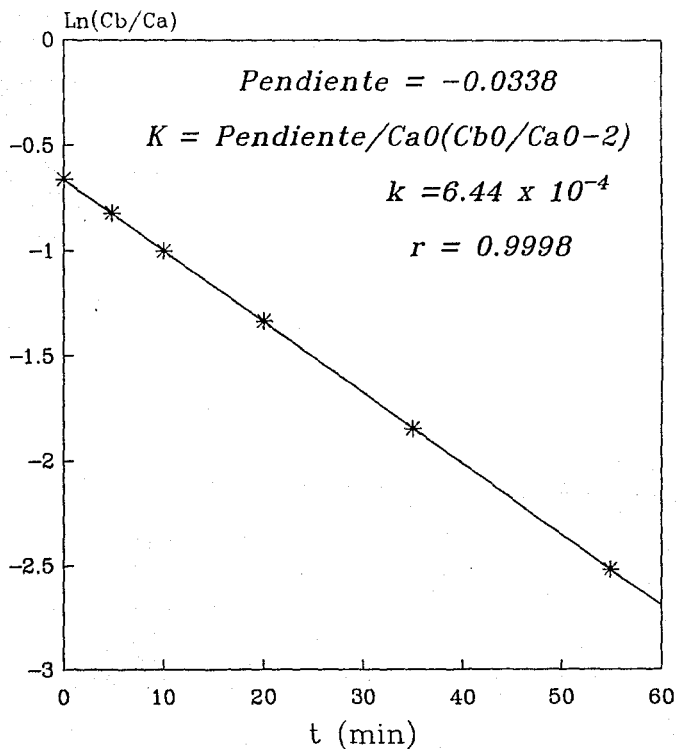
$C_a$	$C_b$	$\ln(C_b/C_a)$	$t$	$k$
35.35	18.25	-0.6611	0.00	-----
30.50	13.40	-0.8225	4.75	6.44E-04
27.56	9.70	-1.0033	10.00	6.43E-04
25.20	6.10	-1.3352	20.00	6.43E-04
20.70	2.20	-1.9475	35.00	6.44E-04
18.60	1.50	-2.5177	55.00	6.44E-04

Regression Output:

Constant	-0.662781
Std Err of Y Est	0.0027038
R Squared	0.9929882
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4
X Coefficient(s)	-0.033757
Std Err of Coef.	0.0000579
Valor calculado :	6.44E-04
Valor promedio :	6.47E-04
% error absoluto :	0.4617%

# Reacción de 2° Orden

Variación de  $-r$  vs  $t$



Ejemplo 5



#### 4.7.- VARIACION DE LA RAPIDEZ DE REACCION CON LA CONCENTRACION: REACCION REVERSIBLE CON UNA ESPECIE QUIMICA

La conversión del ácido -hidroxibutírico en su lactona fue estudiada por P. Henry, siendo la concentración inicial de la lactona igual a cero. Se encontró que en el equilibrio la conversión tomó un valor de  $X_e = 0.1328$

Tiempo (seg)	1,260	3,000	6,000	7,200	9,600	13,200
Conversion (%)	2.41	4.96	8.11	8.90	10.35	11.55

Los resultados del análisis se muestran en el ejemplo 6, presentándose el análisis realizado por el programa; una comparación con la regresión lineal que se genera en LOTUS 123, y la gráfica correspondiente a este análisis.

De la comparación generada en LOTUS, se destaca la obtención del valor de la suma de constantes de rapidez de reacción evaluada por la regresión lineal (tal y como la calcula el programa), y el valor calculado por el promedio de las sustituciones directas en el modelo matemático seleccionado; considerando este último valor como "exacto", se evalúa el porcentaje de error absoluto que genera el programa.

El último punto de los datos presentados se ha sustraído del análisis, debido a la importancia que comienza a tener la reacción reversible en el perfil de concentraciones; este punto se representa por un "+" en la gráfica anexa.

KINETICAS REVERSIBLES

VARIACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION

PARA LOS SIGUIENTES DATOS, LA ECUACION LINEALIZADA ES

$$10^{-4} \ln \frac{1}{1-x} = 0.8672 t = \text{EXP} (2.78911E-04 t)$$

$$K_1 - K_2 = 2.78911E-04$$

$$K \text{ directa} = 3.79261E-05$$

$$K \text{ inversa} = 2.417849E-04$$

DATOS UTILIZADOS

ORRIDA	CONCENTRACION	TIEMPO
1	.9759	1260
2	.9504	3000
3	.9189	6000
4	.811	7200
5	.8965	9600
6	0	55
7	0	54
8	.01356	52

Ejemplo 6. Cinética reversible 1er orden

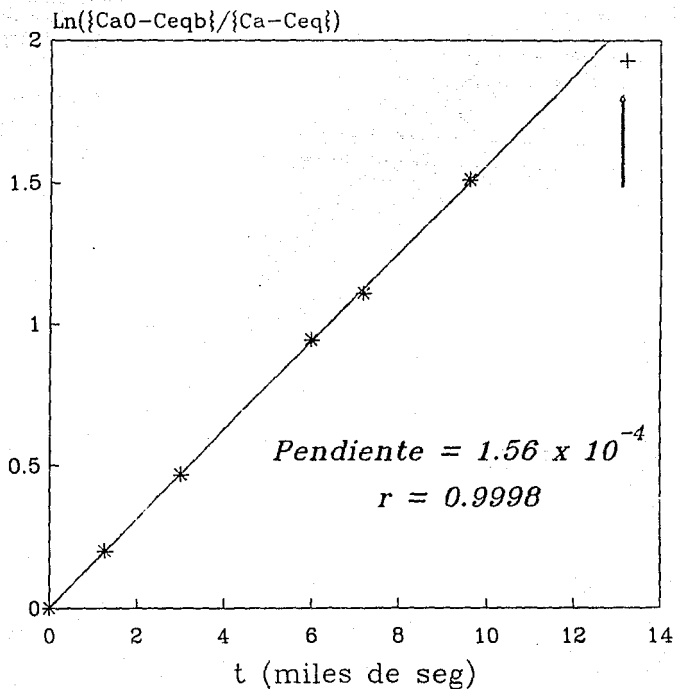
U	ln[ ]	T	
1.0000	0.0000	0	-----
0.9759	0.2003	1260	1.59E-04
0.9504	0.4574	3000	1.56E-04
0.9189	0.9454	6000	1.57E-04
0.9110	1.1092	7200	1.54E-04
0.8965	1.5113	9600	1.57E-04
0.8672	-----	inf.	-----

Regression Output:

Constant	-0.000348
Std Err of Y Est	0.0107258
R Squared	0.9997507
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4
X Coefficient(s)	1.56E-04
Std Err of Coef.	0.0000012
Valor calculado :	1.56E-04
Valor promedio :	1.57E-04
% error absoluto :	0.15%

# Reacción de 1er Orden Reversible

## Variación de $-r$ vs $t$



Ejemplo 6

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

#### 4.8.- VARIACION DE LA RAPIDEZ DE REACCION CON LA CONCENTRACION: REACCION REVERSIBLE CON DOS ESPECIES QUIMICAS

La reacción entre el yoduro de metilo y la dimetil p-toluidina forma en solución de nitrobenzono una sal cuaternaria de aminio ionizada. Laidler obtuvo los siguientes datos, empezando con una solución inicial que contiene los reactivos a 0.05 mol/lit (11)

Tiempo (min)	0.0	10.2	26.5	36.0	78.0
[Toluidina](mol/lit)	0.05	0.04125	0.03285	0.0299	0.02385

Los resultados del análisis se muestran en el ejemplo 7, presentándose el análisis realizado por el programa; una comparación con la regresión lineal que se genera en LOTUS 123, y la gráfica correspondiente a este análisis.

De la comparación generada en LOTUS, se destaca la obtención del valor de la constante de rapidez de reacción evaluada por la regresión lineal (tal y como la calcula el programa), y el valor calculado por el promedio de las sustituciones directas en el modelo matemático seleccionado; considerando este último valor como "exacto", se evalúa el porcentaje de error absoluto que genera el programa.

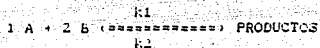
El último punto de los datos presentados se ha sustraído del análisis, debido a la importancia que comienza a tener la reacción reversible en el perfil de concentraciones; este punto se representa por un "+" en la gráfica anexa.

CINETICAS REVERSIBLES

VARIACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION

$$\ln \frac{1}{.05} - \frac{1}{.05} - \text{Cat}^* \cdot .8268847 - 110 =$$

$$\ln \frac{1}{.05} - \frac{1}{.05} - \text{Cat}^* \cdot .8268847 + 110 = .0353674 \cdot t$$



$$k_1 = .4228078$$

$$k_2 = .2959844$$

COEFICIENTE DE CORRELACION = .9999903

DATOS UTILIZADOS

CORRIDA	CONCENTRACION	TIEMPO
1	.05	0
2	.0413	10.2
3	.03289	26.5
4	.0299	36

Graph 2. Simetria reversible 2o orden

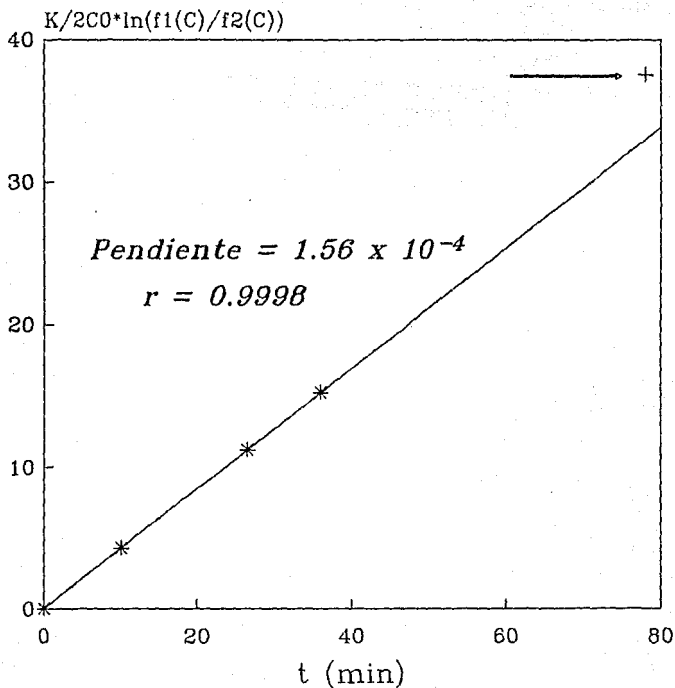
C	F(2)	T	E
0.0500	1.0006	0.00	-- -- -- --
0.0413	0.9336	10.70	3.53E-02
0.0329	0.9360	26.50	3.53E-02
0.0299	1.2720	36.00	3.53E-02

Regression Output:

Constant	-0.000813
Std Err of Y Est	0.0010260
R Squared	0.9999978
No. of observations	4
Degrees of freedom	2
X Coefficient(s)	3.53E-02
Std Err of Coef.	0.0000367
Valor calculado :	3.53E-02
Valor promedio :	3.53E-02
% error absoluto :	-0.22%

# Reacción de 2o Orden Reversible

Variación de  $-r$  vs  $t$





## CONCLUSIONES

El programa de cómputo está realizado en base a las siguientes premisas:

- \* El usuario tiene conocimientos mínimos en el manejo de un software de aplicación.

- \* Los datos a manejar en el programa se deben de usar conforme a la secuencia de parejas ordenadas (tiempo, concentración), donde la concentración se refiere a la de la especie química que se consume. El programa efectuará los cambios de variable necesarios automáticamente. Empero, existe la desventaja de no poder utilizar directamente datos de presión, conversión, índice de rotación, etc.

- \* La capacidad del análisis está limitada a 100 parejas coordenadas.

- \* Las cinéticas químicas a analizarse no deben de presentar efectos complejos tales como: autocatálisis, catálisis, reactividad en serie y/o paralelo, etc., pues los resultados no serían confiables. (A menos que se considere esto en la interpretación de datos).

- \* Para el análisis de cinéticas reversibles es necesario conocer las variables termodinámicas de las especies involucradas, o bien, las condiciones de equilibrio (concentración).

Se toma en cuenta que el desarrollo de un programa de aplicación no es un trabajo estático, que permanezca inmutable; antes bien, la mejora continua en el programa

permitira un mejor uso por parte de los docentes y mayor aprovechamiento de los educandos.

En la vida profesional, la parte mas compleja es la obtención de datos fidedignos; las técnicas aprendidas a lo largo de la carrera nos permiten conocer y aplicar estas técnicas. Los errores derivados de la falta de datos suficientes o adecuados causa molestias, retrasos e incomodidad a todos los niveles.

Sin embargo, el análisis de cualesquiera datos para extraer de ellos conclusiones que modificarán el comportamiento de un proceso es algo que innegablemente afectará a toda la estructura de un sistema, pues las consecuencias negativas de un mal análisis redunda en desiciones costosas, altos tiempos perdidos y problemáticas de muy difícil solución. Por el contrario, extraer conclusiones adecuadas puede traer como consecuencia importantes ahorros, mejores operaciones y elevadas eficiencias.

Un programa de cómputo como el presentado generará datos basándose en los datos alimentados y los algoritmos usados; no es una garantía de que los resultados sean perfectamente válidos para todas las circunstancias. Esto dependerá de quien analice los resultados tome unos minutos para reflexionar en ello. El programa se encuentra a disposición de cualquier usuario en la Escuela de Química, en versión ejecutable (ANACIN.EXE) o en una versión editable en QB4.5 (ANACIN.BAS).

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Atkinson & Harley  
Introducción a los métodos numéricos con Pascal  
Editorial SITESA  
México, 1987
- 2.- Avery, H. E.  
Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción  
Editorial Reverté  
España, 1982
- 3.- Benson, Sidney William  
Foundation of Chemical Kinetics  
Ed. Mc. Grow Hill  
EEUU, 1960
- 4.- Boudart, Michael  
Cinética de Procesos Químicos  
Editorial Alhambra  
España, 1974
- 5.- Callen, Herbert B.  
Termodinámica  
Editorial AC  
Madrid, 1981
- 6.- Cuthbert Daniel & Fred S. Wood  
Fitting Equations to Data  
Jhon Wiley & Sons.  
EEUU, 1980
- 7.- Davis, Mark E.  
Métodos y Modelos Numéricos para Ingenieros Químicos  
Compañía Editorial Continental, S.A.  
México, 1990
- 8.- Henry, P., Z. Physik Chem., 100, 98, (1982)
- 9.- Charle G. Hill  
An Introduction to Chemical Engineering Kinetics &  
Reactor Design  
Princeton University Press  
EEUU, 1968
- 10.- Hougen, Watson, Ragatz  
Principios de los Procesos Químicos  
Editorial Reverté  
Madrid, 1964

- 11.- Laidler, Keith J.  
Chemical Kinetics  
Mc. Grow Hill Book Co.  
EEUU, 1980
- 12.- Levenspiel, Octave  
Ingeniería de las Reacciones Químicas  
Editorial Reverté  
México, 1987
- 13.- Levine, Ira N.  
Fisicoquímica  
Editorial Mc. Grow Hill  
México, 1988
- 14.- Sergueiev, G.  
Métodos experimentales de la Cinética Química  
Editorial MIR  
Moscú, 1975
- 15.- Slater, J. Chem. Soc., 85, 286, (1904)
- 16.- Smith, J. M.  
Ingeniería de la Cinética Química  
Compañía Editorial Continental, S.A.  
México, 1989
- 17.- Smith, W. Allen  
Análisis Numérico  
Prentice Hall Hispanoamericana, S.A.  
México, 1986
- 18.- Smith y Lorenson, J. Am. Chem. Soc., 61, 117, (1939)
- 19.- Volkov, E. A.  
Métodos Numéricos  
Editorial MIR  
Moscú, 1988
- 20.- Wynkoop, Raymond y Wilhelm, R. H., Chem. Eng. Prog., 46,  
300, (1950)