

# ENSEÑANZA DE LA CINÉTICA DE REACCIONES HOMOGÉNEAS EN FASE GASEOSA.

**Dr. Andrés Hassán Hernández<sup>1</sup>**

*1. Departamento de Química e Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Química y Mecánica. Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos" Km 3..Carretera Varadero. Matanzas, Cuba..*

## **Resumen.**

La Cinética Química resulta una temática de interés especial para el ingeniero químico, tomando en cuenta que sólo con un conocimiento cabal del comportamiento cinético de una reacción es posible el diseño y establecimiento de las características y parámetros de operación de un reactor. Sin embargo, el análisis cinético de un proceso a menudo resulta complejo para el estudiante, Es por ello que puede ser de gran interés tanto para el profesor como para el que aprende, un enfoque didáctico sobre los aspectos fundamentales de la cinética química aplicados a reacciones a volumen constante y variable, de modo que facilite su comprensión y aprendizaje

***Palabras claves:*** *Cinética química, volumen constante, conversión fraccional.*

---

## **Introducción.**

Han sido estudiados diferentes métodos cinéticos, destacándose entre otros el método Integral y el método diferencial, destacándose por su relativa simplicidad el método integral, en el cual se asume un orden determinado y a partir de este se selecciona la ecuación cinética integrada correspondiente al mismo, empleando convenientemente los datos experimentales para comprobar si se ajustan a la ecuación seleccionada, de modo que en caso afirmativo se comprueba que el orden asumido es correcto. En caso contrario se asume otro orden y se repite el proceso. (Hassán H., Andrés, 2207)

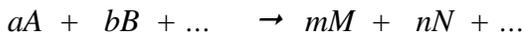
En esta trabajo se hará hincapié en el estudio cinético de reacciones homogéneas que ocurren en fase gaseosa, tomando en cuenta su importancia y la abundante frecuencia en que el ingeniero tiene que enfrentar estos sistemas en su vida profesional .

Es por ello que el objetivo del presente trabajo es:

Analizar las características fundamentales de los sistemas gaseosos homogéneos y las expresiones aplicadas para el estudio cinético de los mismos en dependencia de las condiciones de reacción a temperatura constante y a volumen variable o no..

### Reacciones en fase gaseosa a temperatura y volumen constante.

La velocidad de una reacción química a volumen y temperatura constante depende de la cantidad disponible de reactivos, es decir, de su concentración. Así, para una reacción del tipo:



Puede expresarse como:

$$r_a = kc_A^p \cdot c_B^q \dots \quad (7)$$

Esta es la llamada ley de velocidad y sólo es posible obtenerla de un estudio cinético experimental de la reacción.

donde  $k$  la constante de velocidad que depende de la naturaleza del sistema y la temperatura.

Los exponentes  $p$  y  $q$  – orden de reacción respecto a cada reaccionante.

Se define además :  $n = p + q$  (8)

Siendo  $n$  - orden total de reacción.

- Los órdenes  $p$  y  $q$  no coinciden necesariamente con los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada y su determinación se efectúa como ya fue señalado de forma experimental.

Para una reacción en fase gaseosa que puede expresarse de modo general como:



la ley de velocidad igualmente puede ser expresada:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n \quad (9)$$

Si el sistema se encuentra a baja presión es posible considerarlo con comportamiento ideal de modo que se cumple que:

$$P_A V = n_A RT \quad (10A)$$

que se transforma en :

$c_A = \frac{P_A}{RT}$  (10B) que derivada respecto al tiempo queda:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dP_A}{dt} \quad (11)$$

De modo que sustituyendo (10) y (11) en (9) se tiene:

$$-\frac{1}{RT} \frac{dP_A}{dt} = kc \left( \frac{P_A}{RT} \right)^n \quad (12)$$

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kc}{(RT)^{n-1}} P_A^n \quad (13)$$

Como se aprecia en la ecuación (13), el primer término a T constante es una constante y dado que la ley de velocidad se expresa en función de p se puede denominar kp:

por lo que :

$$-\frac{dP_A}{dt} = kp P_A^n \quad (14) ;$$

existiendo una relación entre kp y kc

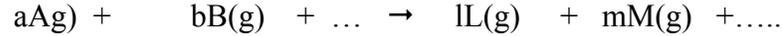
$$kp = \frac{kc}{(RT)^{n-1}} \quad (15)$$

Las constantes kp y kc son similares en cuanto a que sus unidades dependen del orden::

$$kp = \frac{P}{tP^n} \quad (16) ; \text{ Unidades de kp } kp = P^{1-n} t^{-1} \quad (17)$$

En la práctica, cuando se sigue la cinética de una reacción se mide la presión total del sistema (P) por lo que resulta conveniente encontrar una expresión cinética en términos de esta.

Si se asume una reacción general en fase gaseosa tal que:



cantidad

inicial  $n_{Ao}$   $n_{Bo}$   $n_{Lo}$   $n_{Mo}$

ntransf  $n_A$   $n_B$   $n_L$   $n_M$

nt  $n_{Ao} - n_A$   $n_{Bo} - n_B$   $n_{Lo} + n_L$   $n_{Mo} + n_M$

Siendo nt La cantidad de sustancia presente en un tiempo t

y si se define :

$$\delta_A = \frac{(l + m + \dots) - (a + b + \dots)}{a} = \frac{\Delta n}{a} \quad (18)$$

La cantidad de sustancia presente al cabo de un tiempo t en función de  $\delta_A$  sería:

$$nt = not + \delta_A X_A = not + \delta_A (n_{Ao} - n_A) \quad (19) \quad ; \text{ multiplicando (19) por } \left( \frac{RT}{V} \right)$$

$$nt \frac{RT}{V} = not \frac{RT}{V} + \delta_A \left( nao \frac{RT}{V} - nA \frac{RT}{V} \right) \quad (20), \text{ de modo que :}$$

$$\Pi = \Pi_o + \delta_A (P_{Ao} - P_A) \quad (21)$$

$$P_A = P_{Ao} - \frac{1}{\delta_A} (\Pi - \Pi_o) \quad (22) \quad \text{y finalmente}$$

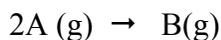
$$P_A = P_{Ao} - \frac{a}{\Delta n} (\Pi - \Pi_o) \quad (23),$$

por lo que se puede determinar la presión parcial de A ( $P_A$ ) en función de la presión total.

También es posible expresar la ley de velocidad en función de la presión total para una reacción con comportamiento ideal:

Ejemplo:

Supongamos la reacción:



La ley de velocidad en términos de  $P_A$  sería:

$$-\frac{dP_A}{dt} = kpP_A^n$$

Es posible expresar la ley de velocidad en función de la presión total. Derivando la expresión (23) respecto a  $t$  quedaría:

$$\frac{dP_A}{dt} = -\frac{a}{\Delta n} \frac{d\Pi}{dt}$$

De modo que:

$$\frac{d\Pi}{dt} = \frac{\Delta n}{a} kpP_A^n ; \text{ siendo } \Delta n = -1, a = 2 \text{ para esta reacción.}$$

Por la ecuación (23)

$$P_A = \Pi_0 + 2\Pi - 2\Pi_0, \text{ considerando que } \Pi_0 = P_{A_0}$$

$$\frac{d\Pi}{dt} = \frac{1}{2} kp(2\Pi - \Pi_0)^n$$

de modo que puede ser expresada la ley de velocidad en función de la presión total.

### **Determinación de los parámetros cinéticos de reacciones en fase gaseosa.**

Para ello pueden usarse cualquiera de los métodos cinéticos estudiados anteriormente:

- Método Integral. (Matos e Hing, 1988)
- Método Diferencial.
- Método de la Propiedad Física.

Orientación al estudio independiente:

Estudiar los métodos cinéticos que aparecen en la monografía Cinética . Parte I y II. (Hassán, 2007)

Se recomienda realizar los ejercicios 20.6,20,7,20,8,20.9, 20.15 p.250-251...(Matos e Hing, 1988)

### **Reacciones a volumen variable.**

Es común en la práctica el trabajo con sistemas gaseosos en que el volumen del sistema de reacción va cambiando con el tiempo. Es un error común en los estudiantes no prestar mucha atención al hecho de realizar la reacción a volumen variable y aplicar las correspondientes a los procesos en que este no cambia en el tiempo, (Hassán, H. A. . 2003). En estos sistemas, no es posible aplicar las expresiones que hemos deducido para los sistemas a volumen constante, de modo que se requiere de un estudio cinético específico encaminado a dilucidar los parámetros cinéticos que definen el comportamiento real de los mismos.

Sin embargo, en esencia, los métodos experimentales empleados son los mismos, sólo que los datos experimentales a medir por supuesto tienen que tomar en cuenta las características de estos sistemas como se verá a continuación.

La expresión cinética que se ha empleado hasta el presente ha sido:

$$r_i = -\frac{dc_i}{dt}$$

La Identificación del tipo de sistema es un aspecto importantísimo que el estudiante debe tener presente al analizar cualquier reacción. Si se toma en cuenta que el volumen varía en el tiempo es necesario definir la velocidad de reacción como una magnitud intensiva por unidad de volumen y a su vez expresarla en términos de la variación de la cantidad de sustancia, puesto que es importante que el aprendizaje del estudiante sea con significado (Coll, C., 1989)

Por ello la expresión cinética que debemos emplear en este caso será:

$$r_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (24)$$

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dc_i V}{dt} \quad (25)$$

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (26)$$

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} + c_i \frac{d \ln V}{dt} \quad (27)$$

De un análisis de la ecuación (27) se observa que resulta difícil estudiar la cinética de una reacción teniendo dos variables,  $c_i$  y  $V$ . Es por ello que se hace necesario usar un artificio matemático para resolver lo anterior. Por ello se define el término  $\varepsilon_A$ :

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad (28)$$

como la variación relativa del volumen entre la no conversión y la conversión completa del reactante A según:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \quad (28A)$$

Ejemplo de cálculo de  $\varepsilon_A$ .

Para la reacción suponiendo conversión completa del monóxido de dinitrógeno:



$$\varepsilon_A = \frac{3-2}{2} = 0,5 \quad (29)$$

Con el empleo de la conversión es posible resolver la dificultad anteriormente planteada al respecto de las dos variables a mediar concentración y volumen.

$$n_A = n_{A_0}(1 - X_{A_0}) \quad (30)$$

Sabiendo que :

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad (31)$$

Sustituyendo (28) y (30) en (31) se tiene:

$$C_A = \frac{n_{A_0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (32)$$

$$C_A = C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (33)$$

Para obtener la ley de velocidad de una reacción, el procedimiento es análogo al efectuado hasta el momento con las reacciones a volumen constante:

Aplicando el método integral, se asume un orden, por ejemplo de orden cero:

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k \quad (34)$$

Así:

Sustituyendo las ecuaciones (28) y (30) en (34)

$$\frac{1}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dn_{A_0}(1 - X_A)}{dt} = k \quad (35)$$

$$\frac{n_{A_0}}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = k \quad (36)$$

$$c_{A_0} \frac{dX_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)} = k dt \quad (37)$$

$$\int_0^{X_A} c_{A_0} \frac{dX_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)} = \int_0^t k dt \quad (38)$$

Haciendo  $u = 1 + \varepsilon_A X_A$  la integración daría:

$$\frac{c_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) = \frac{c_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = kt \quad (39)$$

Como se aprecia, la ecuación (39) es viable para aplicar a un estudio cinético, dado que solo determinando experimentalmente la conversión en el tiempo o midiendo el volumen del sistema en el tiempo, es factible aplicar la ecuación anterior.

Para una reacción de primer orden, procediendo de modo similar se tendría:

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = kc_A \quad (40)$$

$$-\frac{1}{V_0(1 + \varepsilon_A X)} \frac{dn_{A_0}(1 - X_A)}{dt} = kc_A \quad (41)$$

$$\frac{c_{A0}}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = kc_A \quad (42)$$

De la ecuación (33) se aprecia que:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (43)$$

Sustituyendo convenientemente (43) en (42) se tendrá:

$$\frac{1}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = \frac{k(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (44)$$

Integrando la ecuación anterior:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = kt \quad (45)$$

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (46)$$

Como por la ecuación (28) se vio que:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad (28)$$

$$X_A = \frac{V - V_0}{\varepsilon_A V_0}, \text{ implica que : } X_A = \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0} \quad (47)$$

Sustituyendo (47) en (46) se tiene también como ecuación integrada para reacciones de primer orden a volumen variable:

$$-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt \quad (48)$$

De aquí que para aplicar el método integral en reacciones a volumen variable sea posible en dependencia de las variables experimentales a determinar, aplicar las ecuaciones (46) y (48).

### Conclusiones:

En las reacciones irreversibles a volumen variable se asumirá una dependencia lineal con el volumen. Para el procesamiento cinético se deben aplicar los métodos integral o diferencial solo que tomando en cuenta que se deben emplear las ecuaciones en función

de la conversión fraccional en volumen.. Para reacciones complejas se debe proponer un mecanismo y a partir de este efectuar el balance de masa para definir las ecuaciones cinéticas correspondientes siguiendo las reglas establecidas para ello.

### **Bibliografía.**

1. Matos, T. Roger, Hing, C. Romelia, 1988. Aspectos Fundamentales de la Química Física. Tomo II. Edit Pueblo y Educación .La Habana, Cuba.
2. Coll, C., 1989, Aprendizaje escolar y construcción del conocimiento, Editorial Piados Editor
3. Gabel, D.L (ed), 1997. Handbook of Research on Science Teaching and Learning, MacMillan Pub Co, N.Y
4. Gabel, D.L , 1998. The complexity of chemistry and implications for teaching. En B. Fraser y K. Tobin (ed.) International Handbook of Science Education, Kluwer, London.
5. Hassán, H Andrés,2007. Aprende Cinética Química. Monografía 2007.Parte I y II.. Monografías
6. Hassán, H. A. . 2003..Estrategias docentes para un aprendizaje significativo de la Química en Ciencias Técnicas. Revista Educación Universitaria. No. 5