

ENFOQUE DIDÁCTICO PARA EL ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE REACCIONES A VOLUMEN VARIABLE.

Dr. Andrés Hassán Hernández.

*Profesor Titular Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos": Carretera de Varadero km 3½.
Matanzas, Cuba..*

Resumen.

El tratamiento cinético de las reacciones químicas varía en dependencia del tipo de sistema que se trate y de las condiciones en que estas se llevan a efecto. Particularmente las reacciones químicas en que varía el volumen en general resultan complejas para los alumnos, tanto por la interpretación de los datos cinéticos como por su tratamiento matemático. En el presente trabajo se ofrece un enfoque didáctico que persigue una mejor comprensión y significatividad para la interpretación de los datos cinéticos en este tipo de reacciones, tomando en cuenta que esta temática contribuye a dotar a los alumnos de los conocimientos, hábitos y habilidades necesarias para un mejor desempeño y comprensión de la Asignatura Reactores como parte de su formación profesional.

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

INTRODUCCIÓN.

El programa de Química Física II, que reciben los estudiantes de Ingeniería Química en el tercer año, tiene la responsabilidad en el desarrollo del Tema II, Cinética Química, de contribuir de manera significativa a brindarle a los estudiantes los conocimientos, habilidades y hábitos para su buen desempeño en la Asignatura Reactores, de vital importancia para el ejercicio de la profesión.

No obstante ello, el estudiante en general no le brinda la atención requerida a este tema, pues en general lo considera complejo no solo en relación con la ciencia específica, sino por la gran variedad en que pueden presentarse estos sistemas y el tratamiento matemático de los mismos, lo que muchas veces conduce a desaliento y fracaso escolar. Precisamente una temática en la cual tradicionalmente se presentan dificultades en su aprendizaje resulta el estudio cinético de las reacciones químicas que ocurren a volumen variable.

Es por ello que el trabajo metodológico fue encaminado en esta temática a lograr la asequibilidad y comprensión del alumno, en función de lograr que se sienta motivado al estudio de estas reacciones de importancia vital en la práctica profesional y que pueda lograr un aprendizaje significativo, con el desarrollo de hábitos y habilidades inherentes a

su profesión. Tomando en cuenta que uno de los factores que más inciden en las dificultades para el aprendizaje de estos contenidos es que el estudiante no sabe identificar el sistema cinético en que trabaja, se ha prestado especial atención a incidir precisamente en la estrategia para distinguir las propiedades fundamentales de los sistemas de reacción que implican el tratamiento cinético particular de los mismos. Es por ello que el objetivo central del presente trabajo es ofrecer un enfoque didáctico que permita la identificación y tratamiento cinético de reacciones a volumen variable.

DESARROLLO.

En un estudio cinético de una reacción cualquiera, resulta de vital importancia, no solo el conocimiento de la ecuación estequiométrica que describe el cambio químico, pues la ecuación ajustada es válida para el tratamiento termodinámico de estos sistemas, sin embargo, resulta insuficiente para el estudio cinético de cualquier reacción. Lo anterior es válido, pues como fue estudiado en los temas de la Termodinámica, el cambio de cualquier función de estado, por las propiedades de estas, solo depende de las condiciones iniciales y finales de la reacción, independientes de la trayectoria y del tiempo.

Sin embargo, en un estudio cinético, el tiempo en que transcurren los cambios químicos resulta esencial, así como si estos ocurren con transformación directa de los reactivos en productos o a través de un mecanismo de reacción que debe ser revelado para que sean válidos los resultados obtenidos. Por otra parte, las condiciones de reacción, es decir, las condiciones T, V y P en que se desarrolla la reacción resultan decisivas a la hora de planear el experimento, tomando en cuenta que el comportamiento cinético se manifiesta durante el cambio y que este depende cualitativamente y cuantitativamente de las condiciones en que la reacción se efectúa, ya que como se ha comprobado, la ley de velocidad de una reacción se expresa en términos de factores sensibles a estas variables.

Al estudiar sistemas de reacción a temperatura y volumen constante se aprecia que la expresión de la velocidad de reacción queda expresada en términos de concentración tiempo:

De este modo para una reacción homogénea en fase gaseosa tal en que un reactante cualquiera A se transforme en P productos según::



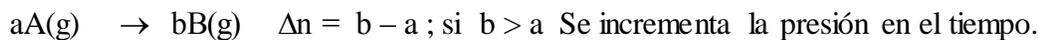
Asumiendo un comportamiento cinético simple puede ser expresada su ley de velocidad de acuerdo a la expresión (1)

$$-\frac{dc(A)}{dt} = kc^n(A). \quad (1)$$

Donde n representa el orden con respecto a A y este debe ser determinado experimentalmente. En estas reacciones se considera que el volumen de reacción permanece constante.

Sin embargo, en sistemas homogéneos gaseosos es común que las reacciones ocurran con incremento o disminución de volumen. Cuando se desarrolla un experimento, el investigador fija las condiciones en que será realizado el mismo para facilitar el estudio del fenómeno. Si se trata de estudiar la cinética de una reacción cualquiera, el experimento se puede planificar a temperatura y volumen constante, lo que conlleva como puede inferirse claramente en el caso de una reacción donde Δn sea diferente de cero, que llevará implícito un cambio en la presión total (II)

Así en la reacción hipotética a temperatura y volumen constante:



Si $b < a$ La presión disminuye.

Sin embargo, la reacción anterior puede efectuarse a presión constante = 1 atm. Entonces necesariamente tiene que variar el volumen de la reacción

Por ello, es necesario en estos casos considerar el cambio de volumen para establecer la ecuación cinética. Así, se debe plantear la ecuación cinética en función del cambio en la cantidad de sustancia por unidad de volumen:

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (2) \text{ tomando en cuenta que:}$$

$$n_A = c(A).V \quad (3) ; \text{ sustituyendo (3) en (2):}$$

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dc(A).V}{dt} \quad (4) \text{ que al derivarla resulta:}$$

$$r_A = \frac{dc(A)}{dt} + \frac{c(A)}{V} dV \quad (5) \text{ lo que resulta:}$$

$$r_A = \frac{dc(A)}{dt} + c(A) \frac{d \ln V}{dt} \quad (6)$$

De modo que para efectuar el estudio cinético de una reacción a volumen variable, se debe estudiar el comportamiento experimental de $c(A)$ y V las dos variables de la ecuación (6) en el tiempo, lo cual complica los experimentos cinéticos a programar.

En numerosas reacciones homogéneas en fase gaseosa, es posible considerar al volumen de reacción proporcional a la conversión X_A . Cuando esto ocurre, resulta provechoso definir el cambio fraccional de volumen (ε) para estas reacciones como el cambio en el volumen del sistema desde el inicio de la reacción cuando la conversión es cero ($V_{X_A = 0}$) hasta la transformación total en productos ($V_{X_A = 1}$) según:

$$\varepsilon_a = \frac{V_{X_A = 1} - V_{X_A = 0}}{V_{X_A = 0}} \quad (7)$$

por lo que el volumen en cualquier instante de tiempo vendrá dado por:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon X_A) \quad (8)$$

Esto permite simplificar el tratamiento de las reacciones a volumen variable. Como se observará a continuación.

Retomando la expresión de la velocidad de reacción (2) para estas reacciones

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (2); \text{ si se expresan } n_A \text{ y } V \text{ en términos de la conversión se tendrá:}$$

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A) \quad (9), \text{ sustituyendo (8) y (9) en (2):}$$

$$r_A = -\frac{1}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)} \frac{dn_{A0}(1 - x_A)}{dt} \quad (10)$$

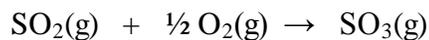
Efectuando queda:

$$r_A = \frac{c(A)_0}{(1 + \varepsilon_A x_A)} \frac{dx_A}{dt} \quad (11)$$

La expresión (11) es conveniente para el tratamiento cinético de estos sistemas que comúnmente pueden estudiarse en los laboratorios cuando se efectúan reacciones a temperatura controlada termostáticamente a presión constante.

Como se observa, la velocidad de reacción queda expresada en términos de la conversión como única variable, ya que la conversión fraccional de volumen (ε) es constante para unas condiciones dadas, aunque dependerá de la cantidad de sustancia gaseosa al inicio y al final de la reacción, por lo que se debe analizar no sólo la estequiometría de la reacción sino a su vez, la presencia o no de inertes en el sistema como se aprecia en el siguiente ejemplo..

Ejemplo: Para la reacción:



- a) Calcule la conversión fraccional si se parte de un mol de dióxido de azufre y dióxígeno en cantidad estequiométrica.
- b) Si en las condiciones iniciales anteriores se le adiciona además un 30% inertes.
- a) Entonces asumiendo comportamiento ideal de los gases, el volumen solo dependerá de la cantidad de de sustancia presente y no de su naturaleza ..

Según (7) y tomando en cuenta las condiciones de la reacción y su estequiometría se tiene::

$$\varepsilon_a = \frac{V_{x_A} = 1 - -V_{x_A} = 0}{V_{x_A} = 0} ; \quad \varepsilon_a = \frac{1 - 1,5}{1,5} = -0,333$$

- b) Como se inyecta al inicio un 30% inertes, entonces:

$$\text{Volumen de inertes} = 0,3V_0$$

$$\text{Volumen dióxido + dióxígeno} = 0,7V_0$$

Se debe calcular la cantidad de sustancia inerte inicial que al no participar en la reacción permanece inalterable al final de la reacción-

$$n_{O_2} + n_{SO_2} = 1,5 \text{ mol y corresponden al 70\% del volumen inicial.}$$

Calculando la cantidad de sustancia inerte n_{inertes} será:

$$n_{\text{inert}} = 30 \cdot \frac{1,5}{70} = 0,642 \text{ mol}$$

De modo que:

$$V_{x_A} = 0 = 0,642 + 1,5 = 2,14,2$$

$$V_{x_A} = 1 = 0,642 + 1 = 1,642$$

Por tanto, calculando la conversión fraccional será:

$$\varepsilon_A = \frac{1,642 - 2,142}{2,142} = -0,233$$

Como fue analizado, se observa que la conversión fraccional de volumen varía con la presencia de gases inertes en la reacción, independientemente de que estos no participan en el cambio químico, por lo que es muy importante tener en cuenta la presencia de inertes en el sistema de reacción.

Aplicación del método integral a reacciones simples a volumen variable.

El método integral es un método ampliamente usado para determinar la ley de velocidad de una reacción dada. Independientemente de sus limitaciones, analizadas en la monografía relacionada con los métodos cinéticos, resulta muy conveniente en muchos casos, especialmente para su aplicación en reacciones donde el volumen varía. Como puede recordarse para aplicar el método integral se parte de asumir un orden dado para seleccionar la ecuación integrada correspondiente.

a) Para reacciones de orden cero.

En estas reacciones la velocidad de reacción no depende de la concentración:

$$r_A = k; \text{ aplicando la ecuación (11) } r_A = \frac{c(A)_0}{(1 + \varepsilon_A x_A)} \frac{dx_A}{dt}$$

$$\frac{c(A)_0}{(1 + \varepsilon_A x_A)} \frac{dx_A}{dt} = k; \text{ agrupando e integrando se tiene:}$$

$$\int_0^{x_A} \frac{c(A)_0}{(1 + \varepsilon_A x_A)} dx_A = k dt; \text{ resolviendo la ecuación anterior:}$$

$$\frac{c(A)_0}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A x_A) = kt;$$

$$\ln(1 + \varepsilon_A x_A) = \frac{\varepsilon_A}{c(A)_0} kt \quad (12); \text{ Esa expresión puede ser expresada en función de}$$

volúmenes tomando en cuenta la expresión (8)

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \varepsilon_A x_A$$

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{\varepsilon_A}{c(A)_0} kt \quad (13)$$

Por lo que se pueden aplicar en dependencia de los datos experimentales que se posean: (X_A) la ecuación (12) o volúmenes (13) a una reacción a volumen variable de orden cero. Como fue analizado anteriormente, para el empleo del método integral:

a) Se asume un orden de reacción y se emplea la ecuación cinética correspondiente.

Por lo que si se asume orden cero se debe emplear las ecuaciones (12) o(13) que corresponden a las ecuaciones integradas para este orden.

$$\ln(1 + \varepsilon_A x_A) = \frac{\varepsilon_A}{c(A)_0} kt \quad (12) \quad \text{ó} \quad (13) \quad \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{\varepsilon_A}{c(A)_0} kt$$

b) Se verifica si los datos experimentales se ajustan a la recta definida por la ecuación seleccionada.

Si se emplea la ecuación (12) se debe graficar $\ln(1 + \varepsilon_A x_A) - t$, empleando los datos experimentales y si se obtiene una recta que pasa por el origen de coordenadas, entonces se acepta el orden asumido, cero y de la pendiente se calcula la k específica.

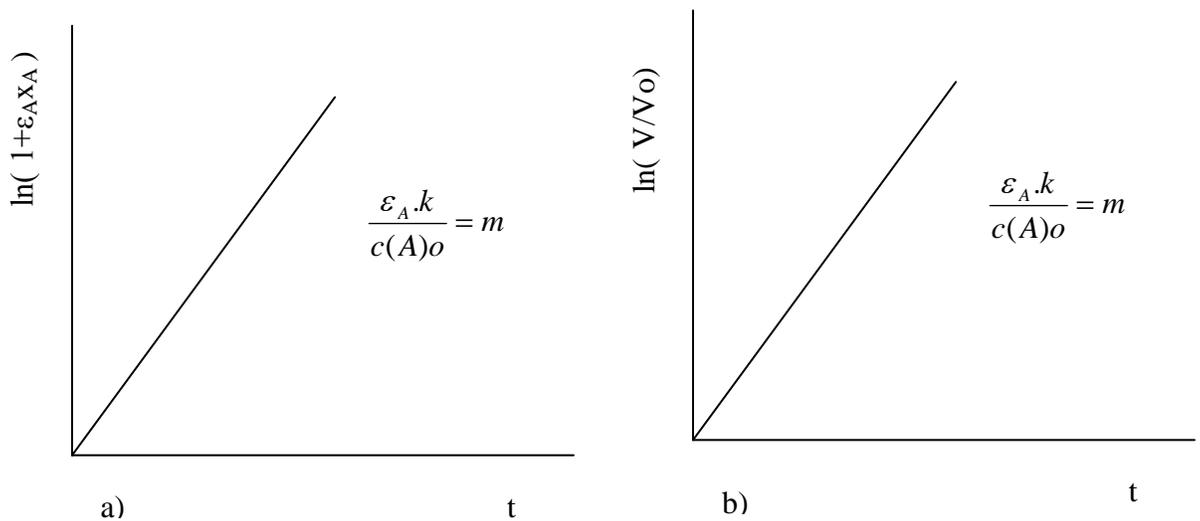


Fig. 1. Ajuste de los datos experimentales a una reacción de orden 0

a) $\ln(1 + \varepsilon_A x_A) - t$; b) $\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) - t$

b) Reacciones de primer orden.

En una reacción de primer orden debe cumplirse:

$$r_A = k \cdot C(A)$$

siguiendo un procedimiento análogo al anterior:

$$\frac{c(A)_o}{(1 + \varepsilon_A x_A)} \frac{dx_A}{dt} = kc(A)$$

$$\frac{c(A)_o}{(1 + \varepsilon_A x_A)} \frac{dx_A}{dt} = k \left(\frac{n_A}{V} \right)$$

$$\frac{c(A)_o}{(1 + \varepsilon_A x_A)} \frac{dx_A}{dt} = k \left(\frac{n_{Ao}(1 - x_A)}{V_o(1 + \varepsilon_A x_A)} \right)$$

Agrupando, eliminando términos similares e integrando:

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} = kt$$

$$-\ln(1 - x_A) = kt \quad (14) \quad \text{por otro lado:}$$

$$\text{Por otro lado: } V = V_o(1 + \varepsilon_A x_A)$$

$$\frac{V - V_o}{V_o \varepsilon_A} = x_A \quad ; \quad x_A = \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_o} \quad (15)$$

Sustituyendo (15) en (14)

$$-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_o}\right) = kt \quad (16)$$

Las ecuaciones (14) y (16) son aplicables a reacciones simples de volumen variable.

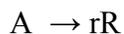
c) Reacciones de segundo orden:

$r_A = kc^2(A)$; Siguiendo un procedimiento similar a los anteriores se llega a:

$$\frac{1 + \varepsilon_A x_A}{1 - x_A} + \varepsilon_A \ln(1 - x_A) = kc(A)_o t \quad (18)$$

Ejemplo:

Sea una reacción de orden cero:



A volumen constante con un 20% de inertes. La presión total varía desde 1 a 1,3 atm en 2min. Si la misma reacción se efectuara en un reactor discontinuo a presión constante,

¿Cuál será el aumento fraccional de volumen en 4 min si el alimentado está a 3 atm y contiene un 40% inertes?

Deben extraerse los datos con cuidado para no confundir los correspondientes a un tipo de reacción con la otra.

Datos para la reacción a V-constante:

%inertes = 20% ; Presión total inicial = 1 atm , presión total a t= 2min= 1,3 atm

Datos para la reacción a volumen variable.

Para la reacción a volumen variable se tienen los siguientes datos:

Presión constante: $\Pi = 1,2$ atm

Composición de la mezcla: 60% A y 40% de inertes.

t = 4 min

Incognita: $\left(\frac{V}{V_0}\right)=1$

Respuesta:

Para la solución de este problema se usará el método integral Por ello, como la reacción es de orden cero se aplicará la expresión (139).

De acuerdo a lo que se busca como incognita es necesario determinar k y ε_A . Por ello se hará uso de los datos para la reacción a volumen constante ya que al efectuarse esta a la misma temperatura que la reacción a volumen variable, entonces el valor de k será el mismo en ambas condiciones, ya que este sólo depende de T para una reacción determinada.

La expresión cinética de la reacción de orden cero a Volumen constante: $-\frac{dc(A)}{dt} = k$

Al aplicar el método integral se debe utilizar la ecuación integrada de orden cero:

$$c(A)_0 - c(A) = kct$$

kc – es la constante específica en términos de concentraciones.

Si se considera el sistema con comportamiento ideal a T constante se cumplirá la ecuación del gas ideal:

$$P_A = c(A) RT .$$

Por lo que la presión parcial de un gas en una mezcla es proporcional a su concentración por lo que se puede emplear la ecuación integrada de primer orden en función de las presiones parciales de un componente:

$$P_{A0} - P_A = k_p t \quad (I); \text{ siendo } k_p$$

constante específica en términos de presión.

La expresión (I) permite calcular k_p , pero no se tiene el valor de P_A

Sin embargo, para una reacción en fase gaseosa con comportamiento ideal se cumple que:

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\Pi - \Pi_0) \quad (II); \text{ por lo que de acuerdo a los datos del problema:}$$

a - coeficiente estequiométrico de A ; (el resto de los términos tiene su significado habitual.)

Sustituyendo (II) en (I) y despejando k_p se tiene:

$$k_p = \frac{a}{t \cdot \Delta n} (\Pi - \Pi_0) \quad (III)$$

Según datos del problema:

$$a = 1 ; \Delta n = r - 1 ;$$

$$\Pi_0 = 1 \text{ atm (correspondiente a una mezcla de A y un 20% inertes)}$$

$$\text{Para un tiempo } t = 2 \text{ min } ; \Pi = 1,3 \text{ atm } ;$$

Sustituyendo estos valores en (III) se tiene:

$$k_p = \frac{0,3}{2 \cdot (-1)} ; \text{ como hay que hallar la } k_c \text{- verdadera constante cinética}$$

Recordar que la relación entre las constantes cinéticas k_p y k_c :

$$k_c = k_p \cdot (RT)^{n-1} \quad (IV) ; \text{ Sustituyendo (IV) en (III) y } n = 0 \text{ (orden cero por dato)}$$

$$k_c = \frac{0,3}{2 \cdot (-1) RT} \quad (IV A)$$

Este valor de k será el mismo como fue anteriormente apuntado para la reacción a volumen variable.

Para la reacción a volumen variable se tienen los siguientes datos:

Presión constante: $\Pi = 3 \text{ atm}$

Composición de la mezcla: 60% A y 40% de inertes.

$t = 4 \text{ min}$

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{\varepsilon_A}{c(A)_0} kt$$

Para resolver el problema aún hay que calcular ε_A y $c(A)_0$:

Calculo de $c(A)_0$:

Para un gas ideal se vio que: $p_A = c(A) RT$. de modo que:

$$P_{A0} = c(A)_0 RT ; \quad c(A)_0 = \frac{RT}{P_{A0}} \quad (\text{V})$$

Tomando en cuenta que la presión es constante y que la composición de la mezcla es A y un 40% de inertes entonces por la ley de Dalton:

$$P_{A0} = y_A \Pi_0 \quad (\text{VI})$$

$y_A = .0,6$; $\Pi_0 = 3 \text{ atm}$ (por datos) , sustituyendo valores en (VI) y llevando a (V)

$$c(A)_0 = \frac{RT}{1,8} \quad (\text{VA})$$

Para calcular ε_A se hará uso de la expresión:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{x_A} = 1 - V_{x_A} = 0}{V_{x_A} = 0} \quad (\text{VIII})$$

Si el volumen inicial, esto es, cuando la conversión es cero: $V_{x_A} = 0$ se denota como V_0 .

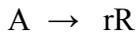
Tomando en cuenta el comportamiento ideal de los gases:

$$V_0 = n_0 \frac{RT}{\Pi} ; \text{ de modo que } n_0 = n_{A0} + n_{\text{inertes}} ; \text{ entonces:}$$

$$V_0 = n_{A0} \frac{RT}{\Pi} + n_{\text{inertes}} \frac{RT}{\Pi} \text{ de modo que}$$

contiene un 40% de inertes, entonces $V_{\text{inertes}} = 0,4 V_0$, mientras que a A le corresponde un $V_A = 0,6 V_0$..

Mientras que para calcular $V_{x_A}=1$, cuando ocurre la conversión total de A en los productos de acuerdo a la estequiometría de la reacción:



Se producen r moles de R por cada mol de A.. Tomando en cuenta el comportamiento ideal de los gases entonces:

$$V = n(x) \frac{RT}{\Pi} \text{ de modo que como } \Pi = \text{constante} = 3 \text{ atm y } RT \text{ también es constante,}$$

entonces el V de un gas depende solo de n(x) por lo que:

$$V_{R \text{ final}} = rV_{A0} \text{ (cuando hay conversión completa de A) por eso como } V_{A0} = 0,6V_0$$

$$V_{R \text{ final}} = 0,6rV_0$$

Como $V_{x_A}=1 = V_{R \text{ final}} + V_{\text{inerte}}$ (ya que los inertes no participan en la reacción)

Como ya fue analizado:

$$V_{\text{inertes}} = 0,4V_0$$

Entonces :

$$V_{x_A}=1 = 0,6rV_0 + 0,4V_0 \text{ (IX) ; } V_{x_A}=0 = V_0 \text{ (IX)}$$

Sustituyendo (IX) en (VIII) :

$$\varepsilon_A = \frac{V_{x_A}=1 - V_{x_A}=0}{V_{x_A}=0} = \frac{0,6rV_0 + 0,4V_0 - V_0}{V_0}$$

$$\varepsilon_A = \frac{V_0(0,6r - 0,6)}{V_0} ; \varepsilon_A = 0,6(r - 1) \text{ (XI)}$$

Por lo que sustituyendo los valores calculados para kc (IVA), c(A)0 en (VA) y ε_A en (XI) en la expresión integrada para orden cero y volumen variable se tendrá:

$$kc = \frac{0,3}{2 \cdot (-1) RT} \text{ (IVA) ; } c(A)_0 = \frac{RT}{1,8} \text{ (VA) , } \varepsilon_A = 0,6(r - 1) \text{ (XI)}$$

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{\varepsilon_A}{c(A)_0} kt = 0,6(r - 1) \frac{0,3}{2(r - 1) RT} \frac{RT \cdot 4}{1,8} = 0,2$$

$$\frac{V}{V_0} = e^{0.2} ; \frac{V}{V_0} = 1,22 \text{ que era lo que se quería determinar.}$$

CONCLUSIONES:

1. Como fue observado, es imprescindible identificar el sistema de reacción para cualquier estudio cinético a realizar. De modo que debe tenerse bien presente tomar en cuenta si la reacción se efectúa a temperatura y volumen constante o si es a volumen variable.
2. Es importante en el caso de las reacciones a volumen variable, aplicar el método integral seleccionando las expresiones preferiblemente en función de la conversión.
3. Nótese que la presencia de gas inerte en el sistema de reacción influye en la cinética de la misma por cuanto la conversión fraccional en volumen (ϵ) varía con la presencia de este.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Gabel, D.L (ed). (1998), Handbook of Research on Science Teaching and Learning, MacMillan Pub Co, N.Y, X.
2. 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,.
3. Johnstone, A.H., Sleet, R.J. y Vianna, J.F. (1994)., An information processing model of learning: its application to an undergraduate laboratory course in Chemistry, Studies in Higher Education, 19, 77-87,
4. Atkins P.W.(1994) Physical Chemistry. Fifth Edition.Oxford University Press, London.
5. Matos R.T., Hing R.C.(1988). Aspectos fundamentales de la Química Física. Tomo II. Edit. Pueblo y Educación. La Habana.
6. Dr.Hassán A.H (2008) Enseñanza de la cinética de reacciones homogéneas en fase gaseosa. Monografías (ISBN: 978 - 959 - 16 - 0948 - 9

7. Dr.Hassán A.H (2007). Aprender Cinética Química. Segunda Parte. Monografía CICT. ISBN:(978 - 959 - 16 - 0632 – 7)